[illegible]IFT

[illegible]

PHY[illegible]SCHE CHEMIE

STÖ[illegible] [illegible]WANDTSCHAFTSLEHRE

[illegible] [illegible]WIRKUNG

[illegible]

[illegible], BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, [illegible], GULDBERG-Kristiania, [illegible], LANDOLT-[illegible], MENDELEJEFF-[illegible], L. MEYER-[illegible], V. MEYER-Heidelberg, [illegible], PETTERSSON-Stockholm, [illegible], RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-[illegible], THORPE-London, [illegible], WEGSCHEIDER-Wien

[illegible]

[illegible]ÜNDET VON

WILH. [illegible] [illegible] J. H. VAN'T HOFF

[illegible] VON

[illegible] [illegible] C. DRUCKER

[illegible] BAND, 1/2. HEFT

[illegible]

[illegible]PZIG

[illegible]GESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

Inhalt.

Bücherschau.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die [illegible] Seiten) nicht [illegible], erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten [illegible] eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der [illegible]. Werden mehr als 100 bzw. 50 [illegible] gewünscht, so ist [illegible] auf dem Manuskript zu bemerken. [illegible] eine [illegible]

Bei zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die [illegible] des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle [illegible] ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht [illegible]

Die Manuskripte werden [illegible] beschrieben [illegible] Zeichnungen für [illegible] zu [illegible] sonderen Blättern. Kompliziertere [illegible] sowie [illegible] lestig zur photographischen Vervielfältigung [illegible]. [illegible] sind mit [illegible] der [illegible] Tafeln auf besonderen Blättern können [illegible] besonderer [illegible] gegeben werden. Für diese ist eine [illegible] bei der [illegible]

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein [illegible] Kristanstrasse [illegible].

Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. XXIII.

Physikalisch-chemische Untersuchungen am Thoriumoxydsol.

Von
Wolfgang Pauli und Albert Peters.
(Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 3. 28.)

Das Thoroxydsol durfte, mit Rücksicht auf die hohe Wertigkeit des Thoriums und dessen Vorkommen in einer einzigen Wertigkeitsstufe, gemäss den bisherigen Untersuchungen dieser Reihe[1]) von vornherein als ein besonders günstiges Objekt für die physikalisch-chemische Analyse erscheinen, insbesondere wegen der zu erwartenden stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen mit anderen Ionen. Diese Vermutung hat sich als richtig erwiesen.

Die vorliegenden Versuche betreffen:

1. die physikalisch-chemische Analyse von durch Peptisation des $Th(OH)_4$ erhaltenen Solen,
2. die Änderung der durch die physikalisch-chemische Analyse gefundenen Werte mit der Verdünnung,
3. das Verhalten des Thoroxydsols bei Austausch seiner Gegenionen.

1. Herstellung des Sols.

Da von den Anionen nur manche Halogenionen und OH' durch potentiometrische Messungen gut bestimmbar sind, jedoch Sole mit OH' als Gegenionen in merklicher Konzentration bisher nicht gewonnen werden konnten[2]), wurden, ähnlich wie in den früheren Arbeiten, nur Chloridsole hergestellt. Hierbei wurde besonderes Gewicht auf die Erreichung eines hohen Chlorgehalts gelegt, um bei den beabsichtigten

---

[1]) Vgl. XXII: Pauli und Schmidt, Z. physikal. Chem. **129**, 199. 1927. XXI: Pauli und Perlak, Kolloid-Ztschr. **39**, 195. 1926. XX: Pauli und Valkó, Z. physikal. Chem. **121**, 161. 1926. [2]) Pauli, Eiweisskörper und Kolloide. J. Springer, Wien 1926.

a 2 H

Verdünnungen noch in einer grösseren Anzahl von Punkten den Gang der Chloraktivität bestimmen zu können.

Von den in der Literatur beschriebenen Herstellungsmethoden[1]) kam für unsere Zwecke die von ARTHUR MÜLLER[2]) in Betracht. Diese Methode wurde in der Weise abgeändert, dass als Ausgangsmaterial nicht $Th(NO_3)_4$, sondern $ThCl_4$ (Thorium chloratum Merck) zur Verwendung kam, dass also auch das durch Ausfällen mit Ammoniak erhaltene und gereinigte Thoriumhydroxyd mit einer $ThCl_4$-Lösung peptisiert wurde. Auch erwies es sich als zweckmässiger, das $Th(OH)_4$ nicht auf dem Filter, sondern durch Dekantation zu reinigen. Die Konzentration der Peptisationslösung wurde variiert. Für unsere Zwecke wurde eine etwa 0·05 norm. $ThCl_4$-Lösung am günstigsten gefunden. Es wurden kälte- und hitzepeptisierte Sole hergestellt.

Die an Ergebnissen reichste bisherige Arbeit über das Thoroxydsol stammt von V. KOHLSCHÜTTER und A. FREI[3]). Sie behandelt die Kolloidisierung des durch Glühen von Thoriumoxalat gewonnenen Thoroxyds mittels Säuren und hydrolysierender Salze und stellt den Unterschied zwischen den trüben, durch Peptisieren von festem ThO_2, und den klaren, durch Peptisation des frisch gefällten $Th(OH)_4$ gewonnenen Solen fest. Über den Ursprung der Teilchenladung durch Bildung von $ThO^{\cdot\cdot}$ an der Oberfläche der Teilchen werden Anschauungen entwickelt, die durchaus den in den Abhandlungen dieser Reihe vertretenen entsprechen. Von KOHLSCHÜTTER wurde auch zum ersten Male ein allerdings nicht gelungener Versuch unternommen, die H-Ionen im Thoroxydsol potentiometrisch zu messen. Die Leitfähigkeit seiner frisch bereiteten, noch einen Säureüberschuss enthaltenden Sole, ging mit der Zeit zurück, was in diesem Falle mit einer weiterschreitenden Säurebindung an die Solteilchen zusammenhängen dürfte.

a) Kältepeptisierte Sole. In eine 0·05 norm. $ThCl_4$-Lösung werden bei Zimmertemperatur nach und nach kleine Portionen $Th(OH)_4$ eingetragen. Da das Hydroxyd schnell altert, d. h. unlöslich wird, wurde jedesmal vor einer neuen Zugabe die entsprechende Menge frisch hergestellt. Die ersten Zugaben lösten sich schnell, die weiteren erst nach mehreren Stunden. Als sich auch nach mehrtägigem Schütteln die letzte Portion nicht mehr ganz löste, wurde das wasserklare Sol in den Faltendialysesack eingefüllt. So liessen sich Sole bereiten, die vor der Dialyse auf 2 Liter 0·05 norm. $ThCl_4$-Lösung eine $Th(OH)_4$-Menge von 0·25 norm. aus 65 g $ThCl_4 . 8\,H_2O$ enthielten.

[1]) THE SVEDBERG, Herstellung kolloider Lösungen. Th. Steinkopff, Dresden 1909. [2]) ARTHUR MÜLLER, Chem. Ber. 39, 2857 bis 2859. 1906. [3]) V. KOHLSCHÜTTER und A. FREI, Z. Elektrochem. 22, 145. 1916.

Da während der Dialyse das Sol verdünnt wird, und bereits die ursprüngliche Konzentration für unsere Versuche zu gering war, wurde die Dialyse öfters unterbrochen und das Sol im Vakuum bei 20° C eingeengt. Eine Verdünnung während der Dialyse erfolgt nur im Anfang infolge des grösseren Elektrolytgehalts. Nach der letzten Einengung wurde das Sol immer noch einige Tage dialysiert. Die durchschnittliche Dialysedauer betrug 4 Wochen, ohne damit die Leitfähigkeitskonstanz zu erreichen. Es sank vielmehr bei weiterer Dialyse die Leitfähigkeit noch durch Abspaltung und Abwandern von *HCl*. Trotzdem wurde die Dialyse nach 4 Wochen abgeschlossen, da bei allzu weiter Fortführung derselben das kältepeptisierte Sol (von etwa 1·5%) schliesslich zu einer klaren Gallerte erstarrte.

Nach der Dialyse waren die in dieser Art hergestellten Sole fast wasserklar und wurden erst nach längerem Stehen opalescierend. Diese Erscheinung ging parallel mit einer Erhöhung der *H*-Aktivität und Steigerung der Leitfähigkeit. Die in den ersten Tagen nach Unterbrechung der Dialyse stark zunehmende Hydrolyse stellte sich nach mehreren Wochen so ein, dass innerhalb der Untersuchungsdauer konstante Messungen erzielt werden konnten. Der in kältepeptisierten Solen im Verhältnis zur analytischen *Cl*-Normalität erreichte Thoroxydgehalt ist klein, verglichen mit dem von hitzepeptisierten Solen (Tabelle 1 und 2).

b) Hitzepeptisierte Sole. Die hitzepeptisierten Sole wurden teils analog den kältepeptisierten hergestellt — die Einengung wurde dann nicht im Vakuum, sondern durch Eindampfen vollzogen — teils durch Zugabe von NH_4OH in eine kochende etwa 1 norm. $ThCl_4$-Lösung bis zur bleibenden Trübung. Diese beiden Methoden führten im Endresultat zu dem gleichen Typus. Die Sole unterschieden sich von den kältepeptisierten äusserlich durch eine viel stärkere Trübung. Durch abwechselndes Eindampfen und Dialysieren wurden Konzentrationen von 16% Thoroxyd bei einer analytischen Chlornormalität $6{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$ erreicht, ohne stärkere Viscositätserhöhung. Die gereinigten konzentrierten Sole enthielten, zum Unterschied von den entsprechenden kältepeptisierten, wenig *H*-Ionen ($3 \cdot 10^{-6}$ norm. bei hitzepeptisierten gegen $2 \cdot 10^{-4}$ norm. bei kältepeptisierten Solen).

2. Die Messmethoden.

An den Solen wurden ausser den analytischen Bestimmungen Messungen der Leitfähigkeiten der $H^{\cdot}$- und Cl'-Aktivitäten und konduktometrische *Cl*-Titrationen vorgenommen.

Die *H*-Ionen wurden elektrometrisch mit der rotierenden Gaselektrode von Pauli[1]), die Cl' mittels der *AgCl*-Elektrode gemessen. Dabei wurde mit Erfolg der Versuch gemacht, diese Elektrode in ihrer einfachsten, von H. Jahn[2]) 1900 angegebenen Form anzuwenden. Es erwiesen sich nur einige kleine Änderungen als günstig. Die Chlorierung wurde nicht wie bei Jahn in einer 25%igen, sondern nur mit einer 0·75 norm.[3]) *HCl*-Lösung vorgenommen, und zwar bei einer Stromspannung, die nur wenig grösser war als die Zersetzungsspannung der Salzsäure. Dies wurde durch Einschalten eines sehr grossen Widerstands (60000 Ohm) in den

---

[1]) Pauli, Biochem. Ztschr. **52**, 371. 1913 und Kolloid-Ztschr. **21**, 51. 1917.
[2]) H. Jahn, Z. physikal. Chem. **33**, 545. 1900. [3]) Vgl. Noyes und Ellis, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 2534. 1917.

Stromkreis von 2 bis 3 Volt erreicht. Es wurden immer fünf Elektroden gleichzeitig unter Hintereinanderschalten chloriert. Sie überzogen sich so mit einer gleichmässigen grauen *AgCl*-Schicht und es war nicht nötig, durch Umschalten des Stromes etwa beigemengtes Ag_2O zu reduzieren. Während der Chlorierung wurden die Elektroden häufig gedreht. Wegen der kleineren Stromspannung wurde der Vorgang länger, als bei Jahn angegeben, durchgeführt, doch war nach 8 Stunden Stromdurchgang die Chlorierung (unter Lichtabschluss) beendet. Trotz möglichst gleichmässigen Arbeitens fielen immer einzelne Elektroden als fehlerhaft aus, und es war stets nötig, jede Elektrode durch Messung einer Lösung von bekannter Cl'-Aktivität zu kontrollieren. Dazu diente entweder die Potentialbestimmung einer *AgCl*-Elektrode in 0·01 norm. *KCl* gegen eine Chlorsilberelektrode mit 1 norm. *KCl* (105·8 Millivolt), oder die Messung des Potentials der 0·01 norm. *KCl*-Chlorsilberelektrode gegen eine 1 norm. *KCl*-Kalomelelktrode (60·8 Millivolt), die ihrerseits wieder durch Messung einer bekannten Säurelösung mit einer Wasserstoffelektrode verglichen werden konnte. Nur Elektroden, deren Potential um höchstens ± 1 Millivolt von dem theoretischen Wert abwich, und welche sich bei wiederholten Prüfungen als streng konstant erwiesen, wurden zu den Versuchen verwendet. Die Abweichung vom theoretischen Wert wurde dann als Korrektur in Rechnung gezogen.

Ein Versuch nach dem Vorgehen von M. J. Shear[1]), durch Verwendung von Doppelelektroden für jede Probe die Zahl der Beobachtungen zu erhöhen, wurde wieder fallen gelassen, nachdem sich zeigte, dass ein beträchtlicher Abstand beider Elektroden notwendig war, um ihre wechselseitige Beeinflussung und die Polarisation durch Aus- und Eintrittsstellen von Stromzweigen während der Chlorierung und während der Entnahme des Messstroms hintanzuhalten. Mit einer Vergrösserung des Abstands fällt aber der Vorteil des kleineren Lösungsbedarfs und eines einzigen gemeinsamen Verschlussschliffs der Doppelelektrode fort. Auch ein Versuch durch Aushämmern der Silberdrähte die Elektrodenfläche zu vergrössern, fiel unbefriedigend aus. Es wurde daher nur mit Silberdrähten gemessen.

Um Unregelmässigkeiten bei der Einstellung der Elektroden zu vermeiden, wurde nach der Angabe von Noyes und Ellis (loc. cit.) zweimal mit der zu messenden Lösung vorgespült und bei jeder Spülung die dazu verwendete Lösung 1 Stunde in der Elektrode gelassen, dann erst wurde die zu messende Flüssigkeit eingefüllt und nach 6 bis 8 Stunden die Messung vorgenommen.

Es konnten so *Cl*-Aktivitäten bis zu einer Verdünnung von $3 \cdot 10^{-4}$ norm. *Cl* ermittelt werden, was für unsere Zwecke ausreichend war. In den verdünnten Lösungen zeigten die Elektroden sogar schnellere Einstellung und bessere Übereinstimmung als in den konzentrierten. Bei den letzten konnten andererseits die Werte durch Parallelmessungen mit Kalomelelektroden überprüft werden.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen machten nur in den Verdünnungen gewisse Schwierigkeiten (siehe unten). In den Stamm-

[1]) M. J. Shear, The composition of Bredig gold sols. Diss., Columbia University. New York 1925.

lösungen liessen sich diese Messungen meist ohne Störung ausführen, sobald dafür Sorge getragen war, dass das Sol nicht allzu lange mit den Platinelektroden in Berührung blieb. Die Messtemperatur war 25° C.

3. Die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Analyse.

Es wurden fünf voneinander unabhängig hergestellte Sole analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1.

Sol	Herstellung	Aussehen	Dialysedauer Tage	ThO_2 in Prozent	$n \cdot 10^3$ anal. Cl	$n \cdot 10^3$ Cl kondukt.	$k \cdot 10^4$	$a\,Cl \cdot 10^3$ potentiom.	$a\,H \cdot 10^5$
I.	Kältepeptisiert	opalescierend	22	1·58	21·6	21·5	9·256	5·50	21·1
II.	„	fast klar	31	1·4	17·7	—	7·45	5·83	2·92
III.	Hitzepeptisiert	sehr trüb	30	16·33	62·7	61·8	3·97	4·75	0·313
IV.	„	trüb	21	4·27	4·14	4·13	1·22	1·15	1·27
V.	„	„	14	4·44	6·25	6·20	1·33	1·27	0·158

In dieser Tabelle 1 sind für die Leitfähigkeit k, für den analytischen Cl-Gehalt und für die Aktivität aCl' die bei den Messungen direkt gefundenen Werte eingetragen, ohne Abzug einer Korrektur für die den gemessenen H-Ionen entsprechende Salzsäure und für das Wasser. Die in dieser Richtung korrigierten[1]) Werte für k, nCl und aCl sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt, dazu die errechneten Werte für $fa = \frac{aCl}{nCl - aH}$ (Aktivitätskoeffizienten in bezug auf Cl-Ionen), u^{I} (Kolloidionenbeweglichkeit) und K (Kolloidäquivalent). Der Wert u^{I} wurde aus der Leitfähigkeit für 25° berechnet unter Gleichsetzung eines mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten (des Dissoziationsgrades α der klassischen Theorie) mit dem Aktivitätskoeffizienten fa. Das Kolloidäquivalent $K = \frac{m\,ThO_2}{a_{Cl} - a_H}$ bedeutet hier die Anzahl Thoroxydmoleküle, die auf eine „freie" Ladung entfallen.

[1]) Die Korrektur für die sehr verdünnte Salzsäure sieht von einer Beeinflussung der gemessenen H-Aktivität durch die Kolloidionen ab und nimmt den Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten von H und Cl als nicht merklich verschieden an.

Tabelle 2.

Sol	ThO_2 in Prozent	ThO_2 $n\cdot10^3$	$(n_{Cl}-a_H)\cdot10^3$	$k_{(Sol-H_2O-HCl)}\cdot10^4$	$(a_{Cl}-a_H)\cdot10^3$	$fa=\frac{a_{Cl}}{n_{Cl}-a_H}$	$u^I_{25°}$ rez. Ohm	$K=\frac{m\,ThO_2}{a_{Cl}-a_H}$
I.	1·58	59·82	21·4	8·33	5·29	0·247	82·47	11·31
II.	1·4	53·03	17·7	7·30	5·80	0·328	50·9	9·14
III.	16·33	618·3	62·7	3·93	4·75	0·076	7·74	130·2
IV.	4·27	161·7	4·13	1·14	1·14	0·276	25	141·8
V.	4·44	168·1	6·25	1·29	1·27	0·203	26·6	132·4

Von den fünf Solen zeigen einerseits die kältepeptisierten und andererseits die hitzepeptisierten untereinander gewisse Ähnlichkeiten. So haben die Sole I und II (kältepeptisiert) Kolloidäquivalente von 9 und 11, während bei den anderen Solen 130 bis 142 ThO_2-Moleküle auf eine freie Ladung der Gegenionen kommen. Auch sind die aus der Leitfähigkeit auf Grund der klassischen Theorie errechneten Beweglichkeiten u^I bei den kältepeptisierten Solen um 100% und mehr höher als bei den hitzepeptisierten. Sol III nimmt unter den hitzepeptisierten Solen eine Ausnahmestellung ein wegen seines hohen Gehalts an ThO_2. Es besitzt eine abnorm kleine Beweglichkeit u^I und einen abnorm kleinen Aktivitätskoeffizienten. Der Grund für diese Anomalien darf nicht nur in der hohen Solkonzentration gesucht werden, wie die späteren Verdünnungsmessungen zeigen.

Die Sole I und III wurden zu Messungen der Verdünnungsreihen verwendet. Mit Sol IV wurden die Leitfähigkeitstitrationen ausgeführt. Die Sole II und V wurden nur in kleinen Mengen hergestellt. Wie schon bemerkt, bleiben die Sole anfangs nicht genug konstant in bezug auf ihre Leitfähigkeit und die H-Ionen, weshalb die ersten Messungen erst 2 bis 3 Wochen nach der Entnahme aus dem Dialysesack vorgenommen wurden. Wie die folgende Aufstellung (Tabelle 3) von Leitfähigkeiten zeigt, besitzt ein kältepeptisiertes Sol (I) eine grössere zeitliche Instabilität als ein hitzepeptisiertes (IV), also in seiner Alterung stark beschleunigtes Sol.

In dem kältepeptisierten Sol I (Tabelle 3) steigen die H-Ionen in 14 Tagen auf das 7fache. Im Sol IV nur um 50%. Bei beiden Solen wurden die ersten Messungen 3 Wochen nach der Entnahme aus dem Dialysesack vorgenommen.

Tabelle 3.

Sol I	$k \cdot 10^4$	$a_H \cdot 10^5$	$k_{HCl} \cdot 10^5$	$k_{(Sol-HCl-H_2O)} \cdot 10^4$	Sol IV	$k \cdot 10^4$	$a_H \cdot 10^5$	$k_{HCl} \cdot 10^6$	$(k_{Sol} - k_{HCl}) \cdot 10^4$
13. VII.	7·5	3·18	1·35	7·33	30. XI.	1·198	1·27	5·4	1·114
28. VII.	9·256	21·1	8·97	8·33	16. XII.	1·227	1·89	8·0	1·117
13. XII. 1926	18·08	69·5	29·5	15·10					

Bemerkenswert und weiterer Untersuchung bedürftig ist der beträchtliche zeitliche Anstieg der Leitfähigkeit von Sol I auch nach Abzug der Salzsäureleitfähigkeit. Die Steigerung beträgt über 100% und dürfte auf der Abspaltung anderweitiger Ionen aus dem Sol beruhen.

An sämtlichen Solen, ausser Sol II, wurde eine Leitfähigkeitstitration mit $AgNO_3$ ausgeführt, um festzustellen, wie weit die Cl-Ionen austauschbar seien. Es zeigte sich in allen Fällen eine praktisch quantitative Austauschbarkeit des gesamten Cl. Denn die aus den Titrationen errechneten Cl'-Werte bleiben höchstens um 1% bis 2% hinter den analytischen zurück. Besonders hervorzuheben ist, dass auch bei Sol III trotz des abnorm kleinen Aktivitätskoeffizienten von 0·07, das gesamte analytische Cl austauschbar ist. Die näheren Angaben finden sich im Schlussabschnitt.

Von einigen Solen wurden zur Bestimmung der Fällungsgrenze Flockungsreihen aufgestellt, und zwar mit K_2SO_4 und anschliessend an die entsprechenden Leitfähigkeitstitrationen, auch mit Ag_2SO_4 und AgF. Die Sole zeigten keinen deutlichen Schwellenwert. Eine merkliche Zunahme der Opalescenz fand sich bereits in einer Kalisulfatkonzentration, die etwa 20% des analytischen Cl-Gehalts entsprach. Quantitative Fällung trat ein kurz bevor der Sulfatgehalt die Cl-Konzentration erreicht hat. Zwischen der ersten Zunahme der Opalescenz und der quantitativen Ausflockung nahm die Trübung stetig zu, wobei sich die Flockung am Boden in steigender Menge absetzte.

Hier wäre die bemerkenswerte Beobachtung anzuschliessen, dass nach längerem Stehen die trüben Lösungen in verschiedene Schichten zerfielen, die sich durch den Trübungsgrad unterschieden und scharf gegeneinander abgesetzt waren. Es wurden meist zwei, manchmal drei und vier solcher Schichten beobachtet. Bei diesen Solen scheint die Entladung und Zusammenballung der Teilchen nicht kontinuierlich,

sondern sprungweise, über eine Sekundärteilchenbildung von mehreren diskreten Werten zu erfolgen. Beobachtungen ähnlicher Schichtungen sind lange bekannt und am Institut wiederholt, z. B. von Ad. Stiegler[1]) an Zinnsäuresolen, gemacht worden. Ein Versuch einer einfachen Erklärung dieser Erscheinung stammt von The Svedberg.

Bei den Flockungen mit Ag_2SO_4 und AgF konnte schon deshalb der Zeitpunkt der ersten Trübung nicht festgestellt werden, weil das sich bildende Chlorsilber gleichfalls eine Trübung verursacht. Wohl aber konnte der Punkt der quantitativen Flockung erkannt werden, da sich in diesem Punkte das gebildete $AgCl$, unter Klärung der überstehenden Flüssigkeit, zu Boden setzte. Quantitative Flockung trat bei Zusatz von Ag_2SO_4 erst ein, sobald alles Cl ersetzt war, mit AgF dagegen schon bei 85% Cl-Austausch. Die stark flockende Wirkung von AgF ist bemerkenswert und wohl aus den besonderen Beziehungen von F und dem vierwertigen Thorium zu verstehen.

Nimmt man für ein Kolloidäquivalent, bezogen auf die Aktivität des Gegenions, die willkürliche Formel an:

$$[x\,ThO_2\,.\,y\,ThO(OH)Cl\,.\,ThO(OH)]^+\;Cl',$$

so ergeben sich für die fünf Sole folgende Werte von x und y:

Sol I: $[7{\cdot}26\;ThO_2,\;3{\cdot}05\;ThO(OH)Cl,\;ThO(OH)]^+\;Cl'$

Sol II: $[6{\cdot}09\;ThO_2,\;2{\cdot}05\;ThO(OH)Cl,\;ThO(OH)]^+\;Cl'$

Sol III: $[117{\cdot}0\;ThO_2,\;12{\cdot}2\;ThO(OH)Cl,\;ThO(OH)]^+\;Cl'$

Sol IV: $[138{\cdot}2\;ThO_2,\;2{\cdot}62\;ThO(OH)Cl,\;ThO(OH)]^+\;Cl'$

Sol V: $[127{\cdot}0\;ThO_2,\;3{\cdot}92\;ThO(OH)Cl,\;ThO(OH)]^+\;Cl'$

Diese Aufstellungen können lediglich zu Vergleichszwecken dienen. Sie lassen die Unterschiede der kälte- und hitzepeptisierten Sole in bezug auf Kolloidäquivalent und inaktiven Cl-Anteil deutlich hervortreten.

4. Die Messungen der Verdünnungsreihen.

a) Die Verdünnungsreihe mit dem kältepeptisierten Sol I.

Die Verdünnungen von Sol I waren sehr instabil und kamen auch nach längerem Stehen nicht so weit ins Gleichgewicht, dass eine zeitliche Differenz der Messungen nicht schon innerhalb 2 bis 3 Tagen merklich gewesen wäre. Da aber die einzelnen Messungen längere Zeit in Anspruch nahmen, wurden nicht alle Verdünnungen gleichzeitig, sondern einzeln nach und nach hergestellt und jeder Punkt 48 Stunden nach der Mischung gemessen. Man konnte so mit annähernd gleichen Verhältnissen rechnen.

---

[1]) Ad. Stiegler, Kolloid-Ztschr. 29, 65. 1921.

Von den Bestimmungen machte nur die der Leitfähigkeit Schwierigkeiten. Die Leitfähigkeit stieg im Gefäss stark an, das Hydrolysegleichgewicht wurde, anscheinend durch die *Pt*-Elektroden, zugunsten der Salzsäurebildung gestört. Ein Sol mit einer *H*-Ionenaktivität $8{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ norm. wurde z. B. 12 Stunden im Leitfähigkeitsgefäss gelassen. Die Leitfähigkeit stieg in dieser Zeit von $9{\cdot}28 \cdot 10^{-5}$ auf $13{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$ rezipr. Ohm. Die an dieser Solprobe ausgeführte *H*-Ionenmessung ergab dann $aH = 18{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ norm., somit eine Zunahme der *H*-Aktivität von über 100%.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden daher möglichst schnell nach der Einfüllung des Sols in das Gefäss ausgeführt und unmittelbar vor der Messung wurde umgeschüttelt, um die Salzsäure, die sich in der Nähe der Platinelektroden gebildet hatte, zu verteilen. Ferner wurden von den Messungen einer Serie diejenigen mit der kleinsten Leitfähigkeit als die richtigeren angesehen. Auf diese Weise gelang es, bei möglichst schnellem und genauem Arbeiten zu gut vergleichbaren Werten zu kommen, wie auch aus der befriedigenden graphischen Darstellung der Äquivalentleitfähigkeit zu ersehen ist.

In Tabelle 4 sind die direkten Ergebnisse der Messungen ohne jede Korrektur zusammengestellt.

Tabelle 4 (Sol I).

$V =$	1	2	8	16	32	64
$k \cdot 10^5$	92·56	63·2	27·5	18·5	11·73	7·555
$a_H \cdot 10^5$	21·1	23·8	20·6	16·5	12·4	8·43
$a_{Cl} \cdot 10^4$	55·0	31·0	10·8	6·88	4·25	—
$n_{Cl} \cdot 10^4$	215·6	107·8	26·95	13·47	6·47	3·37

In der folgenden Tabelle 5 sind enthalten: Die Leitfähigkeit der den gemessenen $H^{\cdot}$-Ionen entsprechenden Salzsäure k'_{HCl}, die Solleitfähigkeit nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers und der Salzsäure $k''_{\mathrm{Sol}-HCl}$, dann die Cl'-Aktivität und der analytische Cl'-Gehalt, beides nach Abzug der Salzsäure.

Tabelle 5 (Sol I).

Verdünnung $V =$	1	2	8	16	32	64
$k'_{HCl} \cdot 10^5$	8·96	10·1	8·78	7·03	5·28	3·59
$k''_{\mathrm{Sol}-HCl} \cdot 10^5$ . . .	83·3	52·8	18·9	11·2	6·15	3·67
$(a_{Cl} - a_H) \cdot 10^4$ . .	52·9	28·6	8·74	5·23	3·01	1·845[1]
$(n_{Cl} - a_H) \cdot 10^4$ . .	213·49	105·42	24·89	11·82	5·23	2·527

In der nächsten Tabelle 6 sind wiedergegeben: Der Quotient der Leitfähigkeit und des analytischen *Cl*-Gehalts des Kolloidchlorids (ent-

[1]) Extrapolierter Wert.

sprechend der Äquivalentleitfähigkeit λ_{Sol}), und die aus dem Cl'-Gehalt und den Cl'-Aktivitäten berechneten Aktivitätskoeffizienten fa^{Cl} des Kolloidchlorids. Die letzte Berechnung setzt zunächst voraus, dass das gesamte analytische Cl' auf der Teilchenoberfläche (gleichgültig welches deren Form sei), angeordnet ist, wie dies nach seiner quantitativen, momentanen Austauschbarkeit angenommen werden kann.

Tabelle 6 (Sol I).

Verdünnung $V =$	1	2	8	16	32	64
λ Sol	38·88	50·10	73·93	94·75	117.6	145·2
$f(a)^{Cl}$	0·248	0·271	0·351	0·442	0·576	0·73[1]
Äquivalente Cl-Aktivität $(a_{Cl} - a_H)\ V \cdot 10^4$	52·9	57·2	69·92	83·68	96·32	118·08[1]
Hydrolyse, Prozent	0·98	2·21	7·64	12·25	19·16	25·02

Die Steigerung der Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Der Gang des Aktivitätskoeffizienten in Fig. 2.

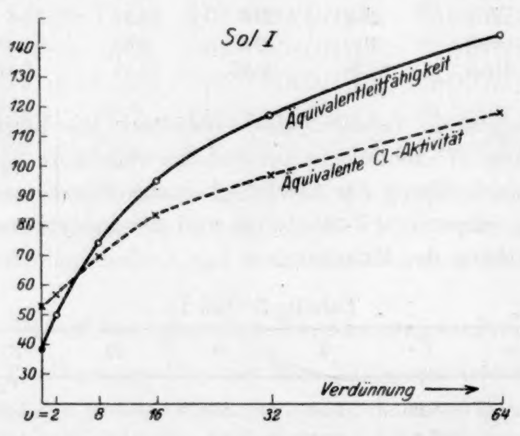


Fig. 1.

Berechnet man die Beweglichkeit des Kolloidions, so kommt man bei Zugrundelegung der klassischen Theorie, wie dies zuerst PAULI und MATULA[1]) gezeigt haben, zu stark mit der Verdünnung ansteigen-

[1]) PAULI und MATULA, loc. cit.

den Werten. Durch die vorliegenden, in weit höhere Verdünnungen des Ausgangssols und mit grösserer Genauigkeit bezüglich der *Cl*-Aktivitäten ausgeführten Versuche erscheinen die Angaben von PAULI und MATULA, die auch von PAULI und WALTER[1]) geprüft worden waren, neuerlich bestätigt. Über die Erklärung der Erscheinung äussern sich die ersten Autoren ausserordentlich zurückhaltend. Es heisst dort:

„Bezüglich der sich ergebenden starken Zunahme der Beweglichkeit der positiven Solionen mit der Verdünnung müssen wir uns bis zum weiteren experimentellen Studium dieser Erscheinung mit der tatsächlichen Feststellung begnügen. In ihrem Ausmasse ist diese Anomalie ohne jede Analogie mit den Verhältnissen bei den typischen Elektrolyten."

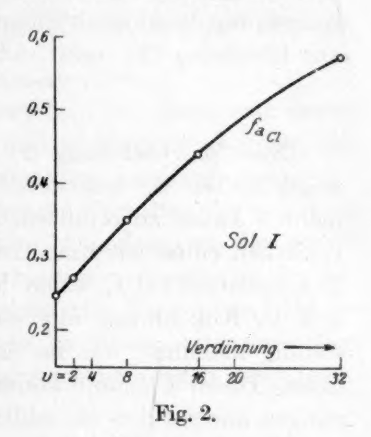


Fig. 2.

Durch die von BJERRUM, MILNER, LEWIS und BRÖNSTED begründete und vor allem von DEBYE und HÜCKEL[2]) ausgebaute Theorie der interionischen Kräfte in Lösungen wird es nahegelegt, das Verhalten der Kolloidelektrolyte vom Standpunkt der modernen Elektrolyttheorie zu prüfen und von dieser Seite auch die Erscheinungen bei der Verdünnung von Kolloiden zu betrachten.

Unter Berücksichtigung der wichtigsten in dieser Reihe niedergelegten Tatsachen wurde dieser Standpunkt zusammenfassend von PAULI und VALKÓ[3]) dargelegt. Auf unsere Versuche angewendet, würde sich danach folgendes ergeben:

Die klassische Theorie von ARRHENIUS kennt nur einen Dissoziationsgrad α und einerlei (äquivalente) Ionenbeweglichkeit, in unserem Falle für das Kolloidion u_∞^{Koll} und für das Gegenion v_∞^g. Die Leitfähigkeit k ist dann:

$$k = (u_\infty^{\text{Koll}} + v_\infty^g) \cdot n, \tag{1}$$

wo n die Normalität der „freien" Ionen im Kubikzentimeter bedeutet, also in unserem Falle gleich sein sollte der gemessenen Aktivität des

[1]) PAULI und WALTER, Kolloidchem. Beih. 17, 256. 1923. [2]) Vgl. E. HÜCKEL, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. 1924. [3]) PAULI und VALKÓ, Z. physikal. Chem., loc. cit.

Gegenions $a_{Cl} \cdot 10^{-3}$. Die in unserer Tabelle 7 angeführten u^{I}-Werte sind auf diesem Wege bestimmt.

Nach der modernen Elektrolyttheorie etwa im Sinne von DEBYE und HÜCKEL wäre die Formel (1) zu ersetzen durch:

$$k = (v_{\infty}^{g} \cdot f\mu^{g} + u_{\infty}^{\mathrm{Koll}} \cdot f\mu^{\mathrm{Koll}}) \cdot c. \tag{2}$$

Darin sind $f\mu^{\mathrm{Koll}}$ und $f\mu^{g}$ die entsprechenden Leitfähigkeitskoeffizienten des Kolloid- und des Gegenions und c ist die gesamte äquivalente Konzentration eines dieser Ionen, in unserem Falle etwa gleich dem analytischen Cl'-Gehalt in Äquivalenten pro Kubikzentimeter. Nun ist $u_{\infty}^{\mathrm{Koll}} \cdot f\mu^{\mathrm{Koll}} = u_{\mathrm{Koll}}$, das ist die mit einer passenden Anordnung direkt ermittelbare Kolloidionenbeweglichkeit. Daraus und aus Gleichung (2) ergibt sich für:

$$u_{\mathrm{Koll}} = \frac{k}{c} - v_{\infty}^{g} \cdot f\mu^{g}. \tag{3}$$

Nach der Gleichung (1) würden die u^{I}-Werte (Tabelle 7) die Beweglichkeiten u_{∞} bedeuten, die aus verschiedenen Gründen experimentell kaum zu ermitteln sind. Denn zum Unterschied von den typischen einfachen Ionen ist bei unseren Kolloidionen eine etwaige Extrapolation auf λ_{∞} schon deshalb nicht ausführbar, weil die Wertigkeit der Kolloidionen mit der Verdünnung infolge der Hydrolyse beständig abnimmt, was im Sinne einer Verringerung von u_{∞} wirken muss. Dieser Umstand kommt wahrscheinlich in den hohen Verdünnungen unseres Sols als schliessliche Abnahme von u^{I} zum Ausdruck.

Vom Standpunkt der neueren Elektrolyttheorie bedeutet die Gleichung (1) folgendes: Es wird darin von einem Unterschied der Leitfähigkeitskoeffizienten des Kolloidions und des Gegenions abgesehen und ein mittlerer Leitfähigkeitskoeffizient $f\mu$ eingesetzt, und zwar so, dass $f\mu \cdot c = n$, wo c die analytische Konzentration, n die Normalität der „freien" Ionen bedeutet. Von diesem mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten, der dem nach KOHLRAUSCH aus $\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$ bestimmten Dissoziationsgrad α entsprechen würde, macht auch die moderne Behandlung der typischen Elektrolyte vielfach in erster Annäherung Gebrauch. Die beobachtbare Kolloidionenbeweglichkeit wäre dann $u_{\infty}^{\mathrm{Koll}} \cdot f\mu$, und wenn man probeweise $f\mu$ und $f\alpha$ identifiziert, dann wird z. B. für die erste Solkonzentration $u^{\mathrm{Koll}} = u^{I} \cdot 0{\cdot}248 = 20{\cdot}45$. Die so abgeleiteten Werte für u^{Koll} müssen gleichfalls mit der Verdünnung ansteigen und sich jedenfalls im Bereiche engerer Grenzen als u^{I} halten. Für $V = 32$ würde sich immerhin schon $u^{\mathrm{Koll}} = 74{\cdot}5$ errechnen.

Tabelle 7 (Sol I).

$V=$	1	2	8	16	32
u^{I}	82·47	109·61	135·6	139·15	129·32
u^{II}	20·45	29·70	47·6	61·5	74·5

Die Ergebnisse der letzten Berechnungsweise werden identisch mit denen aus Gleichung (3):

$$u^{\text{Koll}} = \frac{k}{c} - v^{g}_{\infty} \cdot f\mu^{g},$$

wenn man in dieser für den Leitfähigkeitskoeffizienten des Gegenions $f\mu^{g}$ den aus $\frac{a_{Cl}}{c}$ abgeleiteten Aktivitätskoeffizienten fa^{Cl} einsetzt. Sie sind in der Reihe u^{II} (Tabelle 7) wiedergegeben.

Welcher Wert richtig für $f\mu^{g}$ einzusetzen ist, kann erst durch einwandfreie Bestimmungen von u^{Koll} und v^{g} ermittelt werden, die am Institut mittels einer passenden Apparatur im Gange sind.

Die Notwendigkeit, das elektrochemische Verhalten der Sole vom Standpunkt der neuen Elektrolytheorie zu behandeln, wie dies zuerst N. Bjerrum[1]) hervorgehoben hat, tritt besonders deutlich in der folgenden Versuchsreihe an dem hochkonzentrierten Thoroxydsol III zutage, welches durch eine ausserordentliche, in diesem Ausmasse selten beobachtete Steigerung der Inaktivierungserscheinungen ausgezeichnet ist.

b) Verdünnungsreihe mit Sol III.

Die Verdünnungen von Sol III waren in den ersten Tagen nach der Mischung noch sehr instabil, nach zweiwöchentlichem Stehen aber so weit ins Gleichgewicht gekommen, dass innerhalb von 2 Tagen keine merkliche Veränderung wahrgenommen werden konnte. Es wurden daher alle Verdünnungen gleichzeitig hergestellt und 3 Wochen nach der Mischung die Werte für sämtliche Punkte innerhalb 5 Tagen hintereinander gemessen. Die ersten vier Mischungen wurden wegen des eigentümlichen Ganges ihrer Resultate (Fig. 3) wiederholt bereitet, und die Werte genau reproduziert. Auch bei diesem Sol machten die Leitfähigkeitsmessungen Schwierigkeiten, denen in derselben Art wie bei Sol I begegnet wurde. Die H-Ionen liessen sich sehr genau bestimmen, es stellte sich sehr bald ein konstantes Potential der Gaselektrode ein.

In der folgenden Tabelle 8 sind wiedergegeben: Die unkorrigierten Resultate der Messungen (k, a_H, a_{Cl}), dann die Leitfähigkeit der den gemessenen $H^{\cdot}$-Ionen entsprechenden Salzsäure, die Leitfähig-

[1]) N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. **110**, 656. 1924.

keit des Sols nach Abzug der Wasser- und Salzsäureleitfähigkeit, sowie die Cl'-Aktivitäten und der analytische Cl'-Gehalt, beide nach Abzug der $H^{\cdot}$-Ionen.

Tabelle 8 (Sol III).

Verdünnung $V =$	1	4	8	16	32
$k \cdot 10^5$	39·7	11·0	9·38	10·9	10.1
$a_H \cdot 10^6$	3·13	9·24	63·1	119·0	148·0
$a_{Cl} \cdot 10^4$	47·5	11·3	5·97	4·02	3·17
$k'_{HCl} \cdot 10^6$	1·33	3·93	26·8	50·6	62·9
$k''_{(\text{Sol rein})} \cdot 10^5$	39·3	10·3	6·40	5·54	3·51
$(a_{Cl'} - a_{H^{\cdot}}) \cdot 10^4$	47·5	11·3	5·70	2·83	1·69
$(n_{Cl'} - a_{H^{\cdot}}) \cdot 10^3$	62·7	15·7	7·78	3·80	1·81

In der nächsten Tabelle 9 sind zusammengestellt: Die Leitfähigkeit des Kolloidchlorids dividiert durch die zugehörigen Cl-Äquivalente, ferner die aus dem analytischen Cl-Gehalt und den Cl-Aktivitäten unter den oben angeführten Voraussetzungen berechneten Aktivitätskoeffizienten fa^{Cl} und der Hydrolysegrad.

Tabelle 9 (Sol III).

$V =$	1	4	8	16	32
λ Sol	6·27	6·56	8·23	14·58	19·39
fa^{Cl}	0·076	0·072	0·073	0·075	0·0934
Hydrolysegrad in Prozent	0·005	0·059	0·8	3·04	7·55

Der Gang der Äquivalentleitfähigkeit ist auf Fig. 3 graphisch dargestellt. An der Kurve fällt ihre S-Form auf, wodurch sie sich in markanter Weise von der entsprechenden Kurve bei Sol I unterscheidet. Ausserordentlich niedrig sind die Aktivitätskoeffizienten fa^{Cl}, die mit der Verdünnung zunächst sehr wenig absinken, um erst nach der 16fachen Verdünnung den Ausgangswert wieder zu erreichen (Fig. 4).

Die Beweglichkeiten der Kolloidionen sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Sie wurden in der ersten Reihe (u^{I}) aus der Leitfähigkeit nach der Kohlrauschschen Formel unter der Annahme $fa = f\mu = a$ berechnet.

Tabelle 10.

$V =$	1	4	8	16	32
u^{I}	7·74	16·15	37·28	118·03	132·58
u^{II}	0·59	1·16	2·72	8·79	12·38

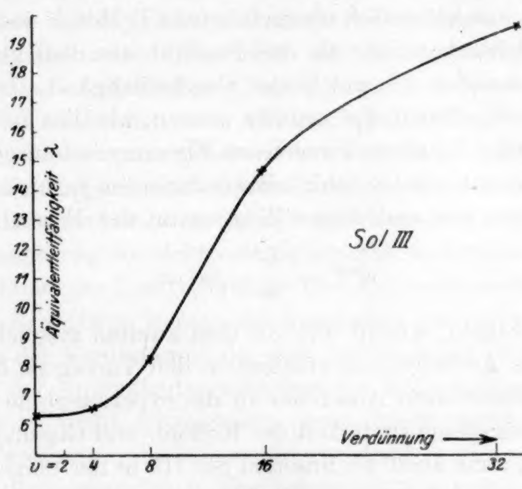


Fig. 3.

Rechnet man aus den u^{I}-Werten ($u_{\infty}^{\mathrm{Koll}}$) die u^{Koll}-Daten für $fa^g = f\mu^g$ nach Gleichung (3), so kommt man zu der Reihe u^{II}, welche die vollständige Unmöglichkeit dieser Annahme und der Anwendbarkeit der klassischen Dissoziationstheorie illustriert.

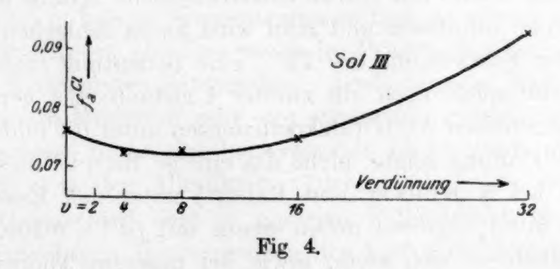


Fig 4.

Jeder Versuch, die starken Abweichungen bei Sol III zu verstehen, muss wohl von der Tatsache ausgehen, dass in diesem Falle ausserordentlich niedrige Aktivitäten vorliegen, die zu entsprechend kleinen Aktivitätskoeffizienten führen (Tabelle 9). Das lässt zugleich

im Sinne der Darlegungen von Bjerrum[1]) und Valkó und Pauli (loc. cit.) auf das Bestehen von ausgiebiger Assoziation neben der starken Inaktivierung der Gegenionen schliessen. Es wird also ein sehr grosser Teil des *Cl* mit den Kolloidionen zur Kathode und nur ein kleiner Bruchteil zur Anode im elektrischen Strome fortgeführt. Ist das Produkt aus kationisch übergeführter *Cl'*-Menge und der Kolloidionenbeweglichkeit grösser als das Produkt aus dem gleichzeitig anionisch wandernden *Cl* und seiner Geschwindigkeit, dann muss der Leitfähigkeitskoeffizient $f\mu^g$ negativ werden, wie dies auch Pauli und Valkó (loc. cit.) für einen Versuch am Eisenoxydsol ausgeführt haben.

In dem negativen Leitfähigkeitskoeffizienten $f\mu^g$ drückt sich somit die Assoziation aus und dieser Weg, sie in der Formel:

$$u^{\text{Koll}} = \frac{k}{c} - f\mu^g \cdot v^g_\infty$$

zu berücksichtigen, scheint uns vor dem zweiten möglichen, der Einführung eines Assoziationskoeffizienten, den Vorzug zu besitzen, dass er einen unmittelbaren Anschluss an die experimentelle Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Kolloid- und Gegenions gestattet. In der Tat nimmt auch bei unserem Sol III in der obigen Gleichung, wie zu erwarten, $f\mu^g$ für plausible Werte von u^{Koll} stets ein negatives Vorzeichen an.

Wie die Leitfähigkeitstitrationen zeigen (siehe unten) ist das gesamte analytische *Cl'* bei diesem Sol momentan abtauschbar, also reaktionszugänglich und befindet sich, wie wir in solchem Falle annehmen, an der Oberfläche der Teilchen. Die besonders ausgiebige Inaktivierung würde auf starke elektrostatische Kräfte an der Teilchenoberfläche hinweisen und man wird kaum fehlgehen, hier auch der kräftigen Feldwirkung des $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ eine Bedeutung zuzumessen.

Vielleicht spielt noch ein zweiter Umstand eine gewisse Rolle. Die hier mitgeteilten Aktivitätskoeffizienten unter 0·1 bilden, wie sich bei näherer Prüfung zeigte, nicht das einzige Beispiel dieser Art. So findet sich bei N. Kühnel und Pauli[2]) unter den Eisenoxydsolen ein solches mit $f_a^{Cl} = 0{\cdot}054$ neben einem mit $fa^{Cl} = 0{\cdot}109$. In diesen Fällen handelte es sich stets, sowie bei unserem Thoroxydsol, um unter ausgiebigem (bis 8tägigem) Kochen hergestellte peptoide Sole,

[1]) N. Bjerrum, Danske Vid. Selsk. Mat. Fis. Medd. 8 (9), 1; Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 5. 1926. [2]) N. Kühnel und Pauli, Kolloidchem. Beih. 20, 319. 1925.

und möglicherweise gehört auch ein gekochtes Zinnsäuresol von VARGA[1]) hierher, das nach seinen Überführungswerten auf beträchtliche Assoziation, wie in unseren Fällen, schliessen lässt.

Sole solcher Art erfahren, wie schon lange bekannt, bei der Herstellung eine mehr oder minder starke Veränderung im Sinne einer Opalescenz bis Trübung in der Aufsicht. Das Kochen beschleunigt, zumal unter Elektrolytanwesenheit, die Alterungsvorgänge, die in erster Reihe als Dehydratationen, als Übergänge in wasserarme Oxyde mit starken Gitterkräften und kleinem spezifischen Volumen anzusehen[2]) sind. Unter sonst gleichen Verhältnissen kann dies eine Verkleinerung des Kolloidionenvolumens und Zusammenrücken der Abstände ihrer ionogen besetzten Oberflächenatome bedeuten. Das würde dann eine Steigerung der elektrostatischen Feldwirkungen an der Oberfläche und damit der Inaktivierungs- und Assoziationseffekte ergeben.

Besonders auffällig werden die Anomalien des vorliegenden Thoroxydsols bei der Verdünnung, die sich im Gange der Aktivitätskoeffizienten und der Äquivalentleitfähigkeit des Kolloidchlorids stark ausprägen. Es ist nicht anzunehmen, dass dieser eigentümliche Gang durch die Verdünnungshydrolyse entscheidend bestimmt wird. Diese erreicht in den anfänglichen Verdünnungen nur mässige Grade und beträgt selbst in der 32fachen Verdünnung nur 7·5%. Sie müsste übrigens durch Abnahme der Aufladung und Wertigkeit der Kolloidionen im Sinne einer Verminderung der interionischen Kräfte, also einer Erhöhung der Aktivität wirken, während wir in den ersten Verdünnungen höchstens eine, wenn auch sehr geringe, Zunahme der Inaktivierung feststellen können. Schreitet man von der stärksten Verdünnung (32) in höhere Konzentrationen fort, so nimmt zunächst der Aktivitätskoeffizient ab. Das würde im Prinzip den Verhältnissen bei typischen Elektrolyten entsprechen. Auch dass der Aktivitätskoeffizient durch ein Minimum geht, um wieder mit steigender Konzentration zu wachsen, findet sich bei typischen Elektrolyten mitunter sehr ausgeprägt, z. B. den Alkalihydroxyden.

Der Unterschied liegt in unserem Falle jedoch in der ausserordentlich niedrigen Konzentration des Kolloidelektrolyten im Aktivitätsminimum, die, selbst in Äquivalenten ausgedrückt, um eine

[1]) G. VARGA, Kolloidchem. Beih. **11**, 1. 1919. [2]) Vgl. dazu R. WILLSTÄTTER und H. KRAUT, Mitteilungen über Hydrate und Hydrogele, z. B. X. Mitt. in Ber. **59**, 2541. 1926.

Grössenordnung tiefer liegt als bei den einfachen Elektrolyten. Ferner findet sich bei den letzteren regelmässig das starke Absinken der Äquivalentleitfähigkeit, aber niemals ein Minimum und Wiederansteigen derselben mit wachsender Konzentration, wie dies die Versuche an unserem Thoroxydsol anzeigen.

Es werden weitere Untersuchungen zur Entscheidung notwendig sein, ob, wie wir annehmen möchten, die Unterschiede in Volumen, Wertigkeit und Polarisierbarkeit der Kolloidionen ausreichen, das starke Abweichen der Kolloidelektrolyte von den einfachen Elektrolyten zu begründen.

Auf eine sich hier erhebende Frage möchten wir nur mit einigen kurzen Bemerkungen zurückkommen, auf die nach der Art der Raumerfüllung bei den Kolloidteilchen von Solen, wie unser Thoroxydsol, ob es sich nämlich hier um Primär- oder Sekundärteilchen im Sinne von ZSIGMONDYS Einteilung handelt. Diese Frage hat noch vor zwei Jahren eine scharf polemische Erörterung[1]) gefunden. Es scheint uns jedoch heute eine gewisse Klarheit über den Ursprung und die tatsächlichen Unterlagen der aufgetretenen Differenzen, sowie über die Möglichkeit einer Überbrückung derselben gegeben. Niemand wird sich dem starken Eindruck der Feststellung entziehen, dass in einem bestimmten Sol, man kann sagen praktisch restlos, das gesamte vorhandene und analytisch bestimmbare Gegenion, z. B. *Cl* momentan durch ein anderes, etwa ein SO_4-Ion substituierbar ist. Der wiederholt von PAULI, insbesondere in der allgemeinen Darstellung von PAULI und VALKÓ (loc. cit.) gezogene Schluss, dass dieses austauschbare Gegenion reaktionszugänglich, also an der Teilchenoberfläche angeordnet sein muss, dürfte kaum einer ernsten Einwendung zugänglich sein. Will man also in solchen Fällen Sekundärteilchenbildung, d. h. flockenartig zusammengetretene Primärteilchen, annehmen, dann führt die Tatsache der vollständigen Austauschbarkeit etwa des *Cl* in einem Metalloxydsol zu der weiteren, bisher nicht betonten Voraussetzung, dass die Struktur solcher Sekundärteilchen eine eigentümlich lose und in bezug auf die zwischen den Primärteilchen gebildeten Berührungsstellen und Zwischenräume durchaus instabile und wechselnde sein müsste. Das scheint uns nun bei den hier den Zusammenhalt vermittelnden schwachen intermolekularen (VAN DER WAALSschen) Kräften, zumal, wenn nur

[1]) R. ZSIGMONDY, Z. physikal. Chem. **124**, 145. 1926.

wenige Primärteilchen ein sekundäres zusammensetzen, durchaus möglich, und wir haben im Laufe der Zeit an Solen und Gelen gelegentlich Beobachtungen gemacht, die im gleichen Sinne sprechen könnten. Diese Auffassung kann allen bestehenden Möglichkeiten gerecht werden. Welche von diesen vorliegt, ist, worin wir mit ZSIGMONDY vollständig übereinstimmen, in jedem Sonderfalle sicherzustellen. Auch dort wo wir, wie beim obigen Thoroxydsol, potentiometrisch nur wenige Prozente des Gegenions aktiv und über 90% desselben inaktiv finden, besteht für uns wegen der vollständigen Austauschbarkeit kein Grund, andere als rein elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Gegenion und Kolloidion vorauszusetzen und etwa auf die anderweitig geäusserte Vorstellung eines mechanischen Einschlusses der Gegenionen zurückzugreifen. Für einen solchen beweisend können wir nur eine erhebliche Verminderung der Ersetzbarkeit des Gegenions gelten lassen.

Welchen Einfluss eine vorhandene Sekundärteilchenstruktur von der Art, wie eben geschildert, und deren unter Umständen eintretender Zerfall, auf die elektrostatischen Wechselwirkungen von Kolloidion und Gegenion nimmt, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Es ist wohl denkbar, dass ein solcher Teilchenaufbau die Inaktivierung der Gegenionen beträchtlich steigert, weil er die Oberflächenentwicklung und damit die Erhöhung der Wertigkeit im gleichen Volumen begünstigt.

Dass im übrigen der hohen Wertigkeit des *Th*-Ions sowohl bei der Anziehung und Assoziation der Gegenionen, als auch bei den intermolekularen Aggregationskräften, eine wichtige Rolle zufällt, scheint uns kaum zu bezweifeln. So wie die letzteren sich bereits in dem Vorkommen zahlreicher und mannigfaltiger Molekülverbindungen bei den *Th*-Salzen manifestieren, so kommen sie auch in dem bemerkenswerten Verhalten der Fällung von Thoroxydsolen zum Ausdruck, die schon bei einer 20%igen Substitution des Cl^- durch SO_4^{--} bei Verwendung von Kaliumsulfat sichtbar beginnt und sich mit steigendem Salzzusatz bis zum Maximum stetig verstärkt.

5. Gegenionenaustausch mittels Leitfähigkeitstitration.

Das Wesentliche dieser Methode wurde schon bei anderer Gelegenheit behandelt[1]) und eine Reihe von Versuchen an Aluminiumoxydsol ist in einer vorausgehenden Mitteilung[2]) angegeben. Die Vorzüge

[1]) PAULI und VALKÓ, Z. physikal. Chem. **121**, 161. 1926. [2]) PAULI und SCHMIDT, Z. physikal. Chem. **129**, 199. 1927.

dieses Verfahrens — einer einfachen und genauen Bestimmung der Ersetzbarkeit und damit der Reaktionszugänglichkeit der Gegenionen und ferner eines auf anderem Wege gar nicht rein erreichbaren Einblicks in die Inaktivierung verschiedener Gegenionen — treten mit besonderer Deutlichkeit am Thoroxydsol hervor.

Zunächst zeigen, wie schon hervorgehoben, die Versuche, dass die untersuchten, und zwar sowohl die in der Kälte als auch die in der Hitze peptisierten, Thoroxydsole praktisch das ganze analytische Cl' bei der Leitfähigkeitstitration mit $AgNO_3$ momentan abtauschen, d. h. unter $AgCl$-Bildung durch NO_3' als Gegenion ersetzen (Tabelle 11). Die Sole verhalten sich darin wie etwa ein Alkalichlorid. Während jedoch etwa bei einer 0·01 norm. KCl-Lösung die aus der geringeren Beweglichkeit des NO_3' [$v_{25°}^{Cl'} = 75{\cdot}8$, $v_{25°}^{NO_3'} = 70{\cdot}6$[1])] errechnete Leitfähigkeitsabnahme von 3·45% bei Ersatz des Cl' durch NO_3' nur wenig überschritten wird, sind die entsprechenden Tiefpunkte der Titrationskurven, also die Leitfähigkeiten der Nitratsole, bei Sol I, IV und V um 9·4%, 12·29% bzw. 10·08%, bei dem stärkst inaktivierenden Sol III um fast 24% unter der Leitfähigkeit des reinen Cl-Sols gelegen (Tabelle 11 und Fig. 5).

Wir dürfen dieses Verhalten wohl auf die exzentrische Lage der Ladung, auf den dipolartigen Charakter ihrer Verteilung im NO_3' be-

Tabelle 11[2]).

Sol	$n_{Cl} \cdot 10^3$	Substitution $Cl' \cdot 10^3$ ($AgNO_3$)	Anfangsleitfähigkeit $-(HCl + H_2O) \cdot 10^4$	Endleitfähigkeit $\cdot 10^4$, titriert mit				Endleitfähigkeit nach Abzug der Säure und Wasser $\cdot 10^4$, titriert mit				Abnahme in Prozent, titriert mit			
				$AgNO_3$	Ag_2SO_4	AgF	Ag-Benzoat	$AgNO_3$	Ag_2SO_4	AgF	Ag-Benzoat	$AgNO_3$	Ag_2SO_4	AgF	Ag-Benzoat
I.	21·6	21·5	7·33	6·8	—	—	—	6·63	—	—	—	9·4	—	—	—
III.	62·7	61·8	3·93	3·03	—	—	—	3·00	—	—	—	23·66	—	—	—
IV.	4·14	4·13	1·14	1·08	0·21	0·20	0·26	1·00	0·13	0·12	0·23	12·29	88·66	89·47	79·8
V.	6·25	6·20	1·29	1·20	—	—	—	1·16	—	—	—	10·08	—	—	—

[1]) NOYES und FALK, J. Chem. Soc. London 34, 479. 1912. [2]) Zur Berechnung der Säureleitfähigkeit im Titrationsminimum wurde bei der starken Säure die im Ausgangssol gemessene $H^{\cdot}$-Aktivität, bei dem Benzoatsol die im Minimum gemessene $H^{\cdot}$-Aktivität zugrunde gelegt.

ziehen. BJERRUM[1]) hat auf diese Weise den Unterschied im Gefrierpunkt von Alkalichloriden und Nitraten erklärt. Ähnliche Betrachtungen haben v. HALBAN und L. EBERT[2]) für das Pikration angestellt, und die allgemeine Bedeutung der anisotropen Ladungsverteilung bei Komplexionen für ihre Orientierung, Inaktivierung und Assoziation durch Kolloidionen, und damit für ihr Koagulationsvermögen, hat PAULI[3]) an einer Reihe von Beispielen aufgezeigt. Während jedoch am Aluminiumoxydsol, wie die Beobachtungen von PAULI und

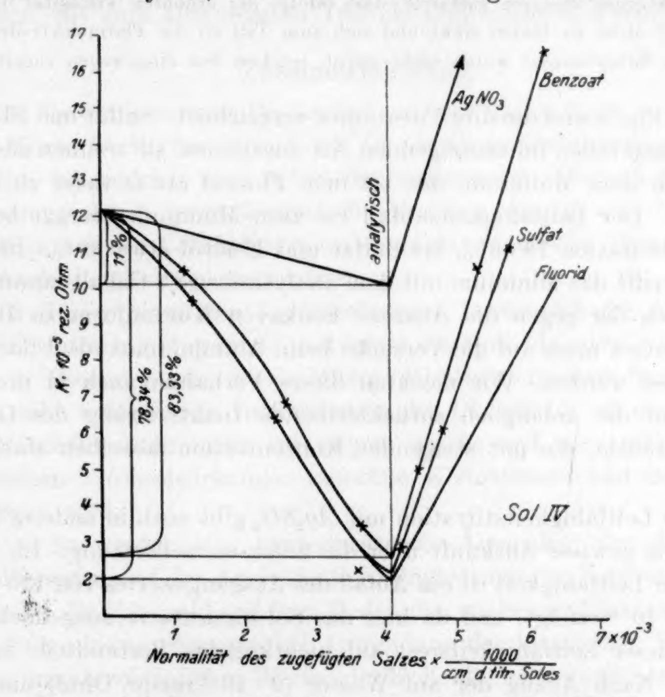


Fig. 5. Die Figur enthält die unkorrigierten Leitfähigkeiten.

SCHMIDT[4]) dartun, der Unterschied zwischen NO_3' und Cl' noch wenig merklich ist, tritt er beim Thoroxydsol infolge seiner stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Gegenionen sehr deutlich zutage.

Ausser mit Silbernitrat wurden an Sol IV Titrationen mit Silbersulfat, Silberfluorid und Silberbenzoat vorgenommen.

[1]) N. BJERRUM, Z. anorgan. Chem. 129, 323. 1923. [2]) v. HALBAN und EBERT, Z. physikal. Chem. 112, 359. 1924. [3]) PAULI, Eiweisskörper und Kolloide. J. Springer, Wien 1926. [4]) PAULI und SCHMIDT, loc. cit.

Bei den beiden ersten machten die Messungen Schwierigkeiten. Von dem Punkt an, wo das Sol ausflockte — dieser liegt bei beiden Titrationen kurz vor dem Minimum — sank die Leitfähigkeit, während das Gefäss im Thermostaten stand, um ein beträchtliches. Durch Umschütteln stieg sie zwar wieder, erreichte jedoch nicht mehr die nach dem Einsetzen in den Thermostaten gemessene Höhe. Wir zogen es daher vor, auf das genaue Einhalten der Temperatur zu verzichten — es handelt sich hier höchstens um einige Zehntelgrad — und die Messung sofort nach Zugabe der Lösung vorzunehmen. Daher wurde bei beiden Titrationen der letzte Punkt vor dem Minimum zu tief gefunden. Wahrscheinlich kommt die früher erwähnte Störung dadurch zustande, dass infolge der erhöhten Viscosität des Sols das $AgCl$ nicht zu Boden sinkt und sich zum Teil an die Platinelektroden legt.

Das Silberbenzoat wurde nicht gelöst, sondern fest eingewogen zugefügt.

In Fig. 5 sind die drei Titrationen verzeichnet. Sulfat und Fluoridtitrationen fallen im absteigenden Ast zusammen, sie trennen sich erst kurz vor dem Minimum, das bei dem Fluorid etwas tiefer zu liegen scheint. Der Leitfähigkeitsabfall bis zum Minimum beträgt bei der Benzoattitration 79·83 %, bei Sulfat und Fluorid etwa 89 %. In allen Fällen trifft das Minimum mit dem analytischen Cl-Gehalt zusammen. Bezüglich der gegen die Abszisse konkaven Kurvenform zu Beginn des Zusatzes muss auf die Versuche beim Aluminiumoxydsol (loc. cit.) verwiesen werden. Wir möchten dieses Verhalten auch in unserem Falle auf die anfänglich zurückbleibende Inaktivierung des Gegenions beziehen, die mit steigender Konzentration desselben stark anwächst.

Die Leitfähigkeitstitration mit Ag_2SO_4 gibt noch in anderer Richtung eine gewisse Auskunft über die Solzusammensetzung. Im Minimum der Leitfähigkeit ist ein Abfall des Ausgangswertes von $120 \cdot 10^{-6}$ auf $20 \cdot 10^{-6}$ erfolgt, und da hier das Sol quantitativ ausgeflockt ist, so ist dieser Leitfähigkeitsrest auf nichtkolloide Bestandteile zu beziehen. Nach Abzug der auf Wasser ($3 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm) und auf die freie Säure ($5 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm) entfallenden Leitfähigkeit verbleiben noch 10 % der gesamten Solleitfähigkeit, die auf neben dem Sol vorhandene elektrolytische Thoriumverbindungen zurückgeführt werden müssen.

Um sich ein Bild von dem hydrolytischen Verhalten eines Benzoatsols machen zu können, wurden in dem letzten Punkt vor dem Minimum ($3{\cdot}689 \cdot 10^{-3}$ norm. Benzoat) die H-Ionen gemessen. Es fanden sich in diesem Punkte nur $1 \cdot 10^{-6}$ norm. H-Ionen, während in dem Cl-Sol $1{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$ norm. gemessen werden konnten. Die Hydrolyse ist also in dem Benzoatsol viel geringer. Aus den Beweglichkeiten [$u^{\mathrm{Koll}} = 25$

und für das Benzoation $v = 35{\cdot}3$ rezipr. Ohm[1])] würde sich ein Beweglichkeitsabfall von 40·18% errechnen. In Wirklichkeit nimmt aber die Leitfähigkeit um 79·8% ab. Die grosse Differenz (39·6%) muss auf einer erhöhten Inaktivierung des Benzoations beruhen. Da in dem Cl'-Sol $1{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$ norm. aktive Cl-Ionen waren, sind in dem Benzoatsol nur $6{\cdot}84 \cdot 10^{-4}$ norm. aktive Benzoationen anzunehmen. Daneben ist Benzoesäure in einer der ursprünglich gemessenen H-Ionen korrespondierenden Menge, also $1{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$ norm. gebildet worden, die zum allergrössten Teil als undissoziierte Form vorliegt.

Zusammenfassung.

1. Es werden durch Peptisation, sowohl in der Kälte als auch in der Hitze, Thorhydroxydsole mit Cl als Gegenionen hergestellt, gereinigt, konzentriert und neben der analytischen Cl- und ThO_2-Bestimmung durch potentiometrische Messung von H und Cl, durch Bestimmung der Leitfähigkeit und konduktometrische Titration physikalisch-chemisch gekennzeichnet.

2. Unter plausiblen Voraussetzungen lassen sich die Aktivitätskoeffizienten in bezug auf Cl und ferner das Kolloidäquivalent ableiten.

3. Besonders die durch Hitzepeptisation erzielten Sole können eine sehr weitgehende Inaktivierung des Cl-Ions bis zu einem Aktivitätskoeffizienten unter 0·1 zeigen, welche auf die starken interionischen Wechselwirkungen zwischen Kolloidionen und Gegenionen bezogen wird.

4. Es werden sehr bemerkenswerte Anomalien der Aktivitätskoeffizienten und der Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung festgestellt, die sich wohl auf dem Boden der modernen Elektrolyttheorie verstehen lassen, dagegen bei Anwendung der klassischen Theorie zu ganz unwahrscheinlichen Werten der Kolloidionenbeweglichkeit führen.

5. Die Substitution der Gegenionen bei der Leitfähigkeitstitration mit verschiedenen Silbersalzen zeigt, dass komplexe asymmetrisch gebaute einwertige Ionen eine stärkere Inaktivierung erfahren als einfache, und gewährt auch einen Einblick in den Reinheitsgrad der Sole und die volle Reaktionszugänglichkeit sämtlicher Gegenionen.

---

[1]) H. Ley, Z. physikal. Chem. **106**, 162. 1923.

Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XIII.

Adsorption aus gemischten Elektrolytlösungen.

Von

Michael Dubinin.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 3. 28.)

Vorbemerkungen.

1. Bekanntlich ist durch mehrere Untersuchungen die strenge Äquivalenz der gesamten an der Adsorption aus Elektrolytlösungen beteiligten Kationen bzw. Anionen festgestellt worden. Die in einigen Fällen beobachtete Vergrösserung der Adsorbentenladung durch die Adsorption von Elektrolyten spricht dagegen für eine Auswahladsorption von einer bestimmten Art von Ionen. Eine solche „Ionenadsorption"[1]) ist jedoch absolut sehr klein und kann daher nur elektrometrisch, allerdings in ersten Stadien der Adsorption, festgestellt werden. Bei grösseren Konzentrationen wird sie durch „molekulare Adsorption", welche titrimetrisch als elektroneutrale allein gemessen wird, maskiert.

2. Die elektroneutrale Adsorption kann als Folge von drei Typen der Adsorptionsvorgänge hervortreten:

a) Äquivalente Adsorption der beiden Ionen eines Elektrolyten [Säure, Salze von einigen Schwermetallen[1])].

b) „Hydrolytische" Adsorption [Salze der Alkalimetalle[2])] bei der eine Auswahladsorption des Anions des Salzes mit dem $H^{\cdot}$-Ion des Wassers beobachtet wird, wodurch eine äquivalente Konzentration von OH'-Ionen in der Lösung frei wird.

c) „Austauschadsorption"[3]), welche bei Anwesenheit von Elektrolyten am Adsorbenten zustande kommt. Die bereits adsorbierten Ionen werden durch äquivalente Konzentration von anderen Ionen mit gleichem Zeichen ersetzt, die aus der Lösung stammen. Dieser Ionenaustausch soll eigentlich nicht als eine typische Adsorptionserschei-

---

[1]) SCHILOW und TSCHMUTOW, Z. physikal. Chem. 133, 188. 1928. [2]) KOLTHOFF, Z. Elektrochem. 33, 497. 1927. [3]) FREUNDLICH, Capillarchemie. 3. Aufl. S. 276. 1923.

nung, sondern vielmehr als eine heterogen verlaufende Umtauschreaktion betrachtet werden, welche durch Anwendung eines elektrolytfreien Adsorbenten völlig eliminiert werden kann.

3. Eine gleichzeitige Adsorption aus Stoffen—Gemischen haben zuerst FREUNDLICH und MASIUS untersucht[1]). Das Versuchsmaterial hat zur Formulierung des „Verdrängungssatzes“ geführt, welcher die relative Adsorption der beteiligten Stoffe allerdings qualitativ regelt. Die Untersuchungen von MICHAELIS und RONA[2]) bzw. von SCHILOW und LEPIN[3]) zeigen indes, dass der Verdrängungssatz nicht auf die gleichzeitige Adsorption von Säuren und Salzen mit gleichnamigen Anionen anwendbar ist; es wird nämlich in diesem Falle manchmal ein fördernder Einfluss der Neutralsalze auf die Adsorption von entsprechenden freien Säuren beobachtet. Da die Salze der Alkalimetalle hydrolytisch adsorbiert werden und daher aus dem System Säure + Salz praktisch ausschliesslich die Säure, d. h. nur ein einziger der beteiligten Stoffe adsorbiert wird, so kann dieser Fall nicht als eine gleichzeitige Adsorption von zwei Elektrolyten betrachtet werden.

4. Wenn das Adsorptionsgleichgewicht sich tatsächlich einstellt, so ist dasselbe bekanntlich von der Reihenfolge, in welcher die beteiligten Elektrolyte zur Adsorption gelangen, unabhängig, und für den Endzustand ist es gleichgültig, ob eine gleichzeitige Adsorption aus einer gemischten Lösung stattfindet oder ceteris paribus die Komponenten der Mischung zuerst einzeln nacheinander auf den Adsorbenten einwirken. Man kann daher theoretisch gesprochen, die Versuche mit Elektrolytmischungen in zwei Stadien zerlegen: Zuerst wird einer der Bestandteile bis zum Gleichgewicht adsorbiert und nachher durch Austausch mit dem zweiten Komponenten der neue Endzustand erreicht, welcher dem gemeinsamen Gleichgewicht der Mischung entspricht.

5. Wir wollen nun auf diese Weise den Adsorptionsvorgang in einer Elektrolytmischung schematisch veranschaulichen, nämlich bei konstanter Konzentration von einem Komponenten und veränderlicher Konzentration von einem anderen. Im ersten Stadium des Vorgangs entspricht jedem Molekül des zuerst adsorbierten Komponenten ein bestimmter Teil des gesamten Volumens der Adsorptionsschicht, nämlich das Gesamtvolumen dividiert durch die Zahl der adsorbierten Molekel. Dieses effektive Volumen ist offenbar nicht mit dem reellen

[1]) FREUNDLICH und MASIUS, VAN BEMMELEN-Festschrift. S. 88. 1910.
[2]) MICHAELIS und RONA, Biochem. Ztschr. **97**, 94. 1919. [3]) SCHILOW und LEPIN, Z. physikal. Chem. **94**, 25. 1920.

Volumen der Molekel identisch. Jeder Oberflächen- bzw. Gewichtseinheit des Adsorbenten entspricht somit eine bestimmte Zahl der adsorbierten Äquivalente des ersten Komponenten. Bei Zusatz des zweiten Elektrolyts werden dadurch die Molekel des ersten aus der Adsorptionsschicht verdrängt, wobei im allgemeinen die effektiven Volumina und somit die relativen Zahlen der gegenseitig vertretenden Molekel der beiden Komponenten sich voneinander unterscheiden, und daher erhält die Oberflächeneinheit des Adsorbenten eine andere Gesamtzahl der adsorbierten Äquivalente, wenn eine Art der Molekel durch eine neue ersetzt wird. Wenn nun die effektiven Volumina der beiden Komponenten in der Adsorptionsschicht bei Änderung der relativen Konzentration der Lösung unverändert bleiben, was für verdünnte Lösungen angenommen werden kann, so muss auch das Verhältnis der Zahlen der verdrängten und der eingetretenen Molekel konstant bleiben und daher die relativen adsorbierten Mengen der beiden Komponenten eines binären Elektrolytgemisches einen linearen Zusammenhang aufweisen.

Dem Wesen nach stützen sich diese Betrachtungen auf die Analogie zwischen den Vorgängen der Krystallisation und der Adsorption, wie sie in der Arbeit von H. R. Mark ausgesprochen wurde. Auch die neuesten Anschauungen über eine Orientierung der Molekel in der Adsorptionsschicht knüpfen sich an diese Analogie. Schliesslich kommt man durch die Vorstellung über additive Atomradien bekanntlich zu der Annahme bestimmter Volumina der krystallbildenden Ionen, Atome bzw. Molekel, welche mit den reellen Volumina derselben nicht zusammenfallen.

Experimenteller Teil.

Als Adsorbent wurde aktivierte Holzkohle bzw. Zuckerkohle benutzt. Gewöhnlich entfernt man die Aschebestandteile der Kohle durch Bearbeiten mit *HCl* bzw. *HF*, nachheriges Auswaschen und Glühen. Die Versuche von Schilow und Lepin[1]) und besonders von Miller[2]) zeigten indes, dass es unmöglich ist, *Cl'*- bzw. *F'*-Ionen völlig von der Kohle zu verjagen. Sorgfältig ausgewaschene Kohle gibt nach dem Glühen wieder dem Wasser eine Menge von *Cl'*-Ionen, bei Anwesenheit von fremden Elektrolyten in der Flüssigkeit wird diese Menge durch Austauschadsorption stark vermehrt. Bei solchen Bedingungen können die Versuche über Adsorption von Elektrolytgemischen nicht

[1]) Schilow und Lepin, loc. cit. [2]) Miller, J. physic. Chem. **30**, 1031. 1926.

ausgeführt werden wegen maskierender Austauschadsorption und damit verbundener analytischer Störungen.

Um keine bei Glühen beständige Ionen in die Kohle einzuführen, haben wir die Entfernung der freien Aschebestandteile der Kohle durch Bearbeitung derselben mit HNO_3 ausgeführt. Die nach einer sorgfältigen Waschung zurückbleibenden NO_3-Ionen müssen beim Glühen der Kohle damit in Reaktion treten und dabei gasförmige, nicht ionenartige Produkte liefern, welche bei hoher Temperatur entweichen sollen.

Die praktische Methode war die folgende: Holzkohle bzw. die Kohle aus reiner Saccharose wurde mit 4 norm. HNO_3 während einiger Stunden bei Zimmertemperatur und nachher noch $^1/_2$ Stunde beim Kochen bearbeitet. Nach sorgfältigem Waschen mit kochendem reinem Wasser wurde die getrocknete Kohle bei 850° im Vakuum geglüht. Nach wiederholtem Waschen mit Leitfähigkeitswasser wurde die Kohle wieder im Vakuum bis 850° erhitzt[1]). Die von uns erhaltenen Portionen (aus Holzkohle: Portion Nr. 1, aus Zuckerkohle: Portion Nr. 2) änderten beim Schütteln mit reinem Wasser dessen Leitfähigkeit ($1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$) praktisch nicht. Bei der Adsorption von Säuren wurde für beide Portionen eine strenge Äquivalenz der adsorbierten Kationen bzw. Anionen festgestellt, was auf eine Abwesenheit von freien Aschebestandteilen hinweist. Die beiden Portionen adsorbierten keine Alkalien, wie es auch die reinen Kohlesorten von Miller und von Kolthoff tun. Die Ergebnisse unserer Adsorptionsversuche mit Säuren bzw. Alkalien in Kubikzentimeter der $^1/_{50}$ norm. Lösung ausgedrückt und auf 25 cm³ der Anfangslösung bzw. auf 1 g Kohle bezogen, sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Kohle			C_0	C	C_n	Prozent
1	$^1/_{40}$ norm. HCl	$H^{\cdot}$	30·27	9·64	20·63	68·0
		Cl'	30·27	9·72	20·55	67·7
1	$^1/_{40}$ „ HBr	$H^{\cdot}$	31·60	9·99	21·60	68·4
		Br'	31·60	9·84	21·76	68·8
1	$^1/_{40}$ „ $H_2C_2O_4$ ...	$H^{\cdot}$	31·25	0·97	30·28	96·9
		C_2O_4''	31·25	0·95	30·30	97·0
1	$^1/_{40}$ „ $NaOH$	OH'	31·15	31·20	—	—
2	$^1/_{40}$ „ HCl	$H^{\cdot}$	31·27	20·28	11·00	35·2
		Cl'	31·27	20·35	10·92	35·0
2	$^1/_{40}$ „ $NaOH$	OH'	31·15	31·10	—	—

[1]) M. Dubinin, Studien über Kohle als Adsorbent. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1928.

Wie es experimentell von uns geprüft wurde, stellt sich der Gleichgewichtszustand bei der Adsorption der Elektrolyte und deren Gemische im Laufe von 1 Stunde vollständig ein. Die Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Versuche von verschiedener Zeitdauer mit HCl bzw. HNO_3, sowie auch mit der gemischten Lösung $^1/_{40}$ norm. HCl + $^1/_{40}$ norm. HNO_3 ausgeführt. Im Versuch a) wurde 1 g Kohle Nr. 1 während 1 Stunde direkt mit 25 cm³ der Mischung geschüttelt, im Versuch b) wurde 1 g Kohle Nr. 1 zuerst mit 12·5 cm³ $^1/_{20}$ norm. HCl 1 Stunde lang bearbeitet und nach einem Zusatz von 12 5 cm³ wieder während 1 Stunde geschüttelt.

Tabelle 2.

	Versuchs-zeit	C_0	C	C_n	Prozent
$^1/_{40}$ norm. HCl	20 Min.	30·92	14·40	16·52	53·5
$^1/_{40}$ „ HCl	40 „	30·92	9·75	21·17	68·5
$^1/_{40}$ „ HCl	1 Std.	30·92	9·74	21·18	68·5
$^1/_{40}$ „ HCl	68 „	30·92	9·82	21·10	68·3
$^1/_{40}$ „ HNO_3	20 Min.	31·13	12·01	19·12	61·6
$^1/_{40}$ „ HNO_3	40 „	29·20	6·38	22·82	78·3
$^1/_{40}$ „ HNO_3	2 Std.	29·20	5·88	23·32	79·8
$^1/_{40}$ „ HNO_3	24 „	29·20	5·80	23·40	79·9
a) $^1/_{40}$ norm. HCl + $^1/_{40}$ norm. HNO_3	HCl	31·10	28·05	3·05	9·8
	HNO_3	31·37	9·15	22·22	70·9
b) $^1/_{40}$ „ HCl + $^1/_{40}$ „ HNO_3	HCl	31·10	27·92	3·18	10·2
	HNO_3	31·37	8·85	22·52	71·8

Wir wollen das Verhältnis der relativen Zahlen der bei der Adsorption eingetretenen bzw. verdrängten Molekel der beiden Elektrolyten der Mischung mit k, die adsorbierte Menge eines Komponenten mit Ausschluss des zweiten mit b, bzw. in Gegenwart desselben mit y und schliesslich die adsorbierte Menge des zweiten Komponenten allein mit x bezeichnen. Dann ist die Menge des ersten Komponenten, welche durch den zweiten verdrängt wird, gleich $b - y$ und daraus folgt $\frac{b-y}{x} = k$ oder $y = b - kx$; es wird daher der Zusammenhang von gegenseitig sich am Adsorbenten ersetzenden Mengen der beiden Komponenten linear ausgedrückt.

A.

Als Beispiele haben wir die Adsorption von Säuremischungen: $HCl + H_2C_2O_4$, $HNO_3 + H_2C_2O_4$, $HBr + HNO_3$, $HCl + HNO_3$ untersucht. In sämtlichen Versuchen wurde 1 g Kohle 1 Stunde lang mit

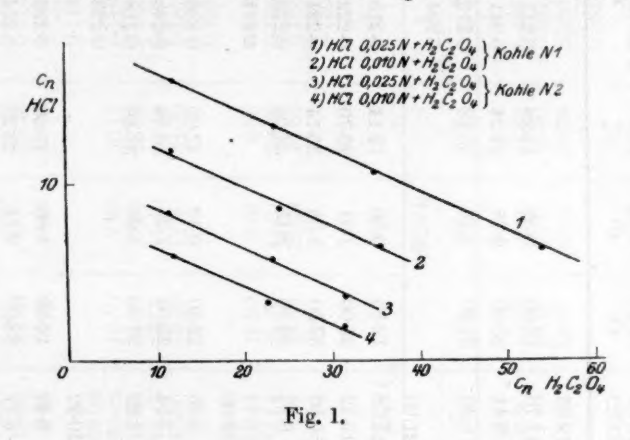


Fig. 1.

25 cm^3 der Lösung geschüttelt. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 3 bis 5 angegeben und teils auf der Fig. 1 graphisch dargestellt.

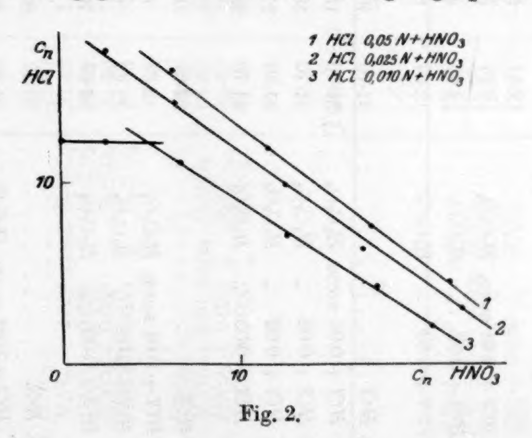


Fig. 2.

Die Versuchsergebnisse bestätigen den konstanten Wert des Quotienten k, welcher praktisch von der relativen Konzentration der Komponenten der Mischung im untersuchten Konzentrationsbereich unabhängig ist. Die Versuche mit Holz- bzw. Zuckerkohle geben gleiche Werte von k, unabhängig von der Grösse der Kohleoberfläche, sowie

Tabelle 3. $HCl + H_2C_2O_4$.

Kohle		HCl			$H_2C_2O_4$			$K = \frac{b-y}{x}$	
		C_0	C	C_n	C'_0	C'	C'_n		
1	0·01 norm. HCl	12·41	0·18	12·23					
	0·01 „ HCl + 0·01 norm. $H_2C_2O_4$ . . .	12·67	0·91	11·76	12·50	0·59	11·90	0·213	
	0·01 „ HCl + 0·02 „ $H_2C_2O_4$ . . .	12·67	4·26	8·41	25·00	0·76	24·24	0·241	
	0·01 „ HCl + 0·03 „ $H_2C_2O_4$ . . .	12·67	6·21	6·46	37·50	1·78	35·72	0·219	
								0·224	$b = 14·30$
1	0·025 norm. HCl	31·70	10·72	21·00					
	0·025 „ HCl + 0·01 norm. $H_2C_2O_4$ . .	31·70	15·92	15·78	12·50	0·36	12·14	0·215	
	0·025 „ HCl + 0·02 „ $H_2C_2O_4$ . .	31·70	18·58	13·12	25·00	1·31	23·70	0·222	
	0·025 „ HCl + 0·03 „ $H_2C_2O_4$ . .	31·70	21·20	10·50	37·50	2·36	35·14	0·224	
	0·025 „ HCl + 0·05 „ $H_2C_2O_4$ . .	31·70	25·47	6·23	62·50	8·45	54·05	0·225	
								0·221	$b = 18·40$
2	0·01 norm. HCl	12·67	3·67	9·00					
	0·01 „ HCl + 0·01 norm. $H_2C_2O_4$ . . .	12·67	6·72	5·95	12·50	0·48	12·02	0·236	
	0·01 „ HCl + 0·02 „ $H_2C_2O_4$ . . .	12·67	9·43	3·24	25·00	2·26	22·74	0·245	
	0·01 „ HCl + 0·03 „ $H_2C_2O_4$ . . .	12·67	10·72	1·95	37·50	5·95	31·55	0·218	
								0·233	$b = 8·80$
2	0·025 norm. HCl	31·27	20·35	10·92					
	0·025 „ HCl + 0·01 norm. $H_2C_2O_4$ . .	31·70	23·30	8·40	12·50	1·00	11·50	0·226	
	0·025 „ HCl + 0·02 „ $H_2C_2O_4$ . .	31·70	25·93	5·77	25·00	2·74	23·26	0·224	
	0·025 „ HCl + 0·03 „ $H_2C_2O_4$ . .	31·70	28·10	3·60	37·50	5·95	31·55	0·234	
	0·025 „ HCl + 0·05 „ $H_2C_2O_4$ . .	31·70	30·10	1·60	62·50	16·10	46·40	0·202	
								0·223	$b = 11·00$

Tabelle 4. $HNO_3 + H_2C_2O_4$.

Kohle		HNO_3 C_0	HNO_3 C	HNO_3 C_n	$H_2C_2O_4$ C'_0	$H_2C_2O_4$ C'	$H_2C_2O_4$ C'_n	$K = \frac{b-y}{x}$	
1	0·01 norm. HNO_3 + 0·01 norm. $H_2C_2O_4$	12·70	0·10	12·60	13·27	1·18	12·10	0·115	
	0·01 „ HNO_3 + 0·025 „ $H_2C_2O_4$	12·70	1·84	10·86	33·20	5·72	27·48	0·114	
	0·01 „ HNO_3 + 0·050 „ $H_2C_2O_4$	12·54	3·80	8·74	66·30	16·94	49·36	0·107	
								0·112	$b = 14·00$
1	0·025 norm. HNO_3	31·50	9·47	22·03					
	0·025 „ HNO_3 + 0·010 norm. $H_2C_2O_4$	31·40	11·32	20·08	12·50	2·38	10·12	0·118	
	0·025 „ HNO_3 + 0·025 „ $H_2C_2O_4$	31·40	13·05	18·35	31·30	7·38	23·92	0·123	
	0·025 „ HNO_3 + 0·035 „ $H_2C_2O_4$	31·40	13·97	17·43	43·75	11·40	32·35	0·119	
	0·025 „ HNO_3 + 0·050 „ $H_2C_2O_4$	31·40	15·90	15·50	62·50	18·30	44·20	0·131	
								0·123	$b = 21·30$
2	0·025 norm. HNO_3	31·40	16·40	15·00					
	0·025 „ HNO_3 + 0·01 norm. $H_2C_2O_4$	31·40	17·96	13·44	12·50	3·64	8·86	0·142	
	0·025 „ HNO_3 + 0·025 „ $H_2C_2O_4$	31·40	19·86	11·54	31·30	11·04	20·26	0·156	
	0·025 „ HNO_3 + 0·050 „ $H_2C_2O_4$	31·40	21·96	9·44	62·50	27·84	34·66	0·152	
								0·150	$b = 14·70$

Tabelle 5. $HBr + HNO_3$.

Kohle		HBr C_0	HBr C	HBr C_n	HNO_3 C'_0	HNO_3 C'	HNO_3 C'_n	$K = \frac{b-y}{x}$	
1	0·01 norm. HBr	12·58	0·12	12·46					
	0·01 „ HBr + 0·01 norm. HNO_3	12·58	3·08	9·50	12·78	0·68	12·10	0·580	
	0·01 „ HBr + 0·015 „ HNO_3	12·58	5·48	7·10	18·24	2·24	16·00	0·587	
	0·01 „ HBr + 0·025 „ HNO_3	12·58	8·57	4·01	31·87	10·53	21·34	0·585	
								0·584	$b = 16·50$
	0·025 norm. HBr	31·60	9·99	21·60					
	0·025 „ HBr + 0·01 norm. HNO_3	31·60	18·37	13·23	12·78	2·43	10·35	0·547	
	0·025 „ HBr + 0·025 „ HNO_3	31·60	23·70	7·90	32·05	12·75	19·30	0·570	
	0·025 „ HBr + 0·050 „ HNO_3	31·60	27·20	4·40	63·74	37·50	26·25	0·553	
								0·556	$b = 18·90$

Tabelle 6. $HCl + HNO_3$.

Kohle		HCl			HNO_3			$K = \frac{b-y}{x}$	
		C_0	C	C_n	C'_0	C'	C'_n		
1	0·01 norm. HCl	12·41	0·18	12·23					
	0·01 „ HCl + 0·002 norm. HNO_3 . . .	12·41	0·60	11·80	2·53	0	2·53		
	0·01 „ HCl + 0·005 „ HNO_3 . . .	12·41	1·31	11·11	6·33	0	6·33	0·648	
	0·01 „ HCl + 0·010 „ HNO_3 . . .	12·41	5·28	7·13	12·67	0·14	12·53	0·653	
	0·01 „ HCl + 0·015 „ HNO_3 . . .	12·41	8·20	4·21	19·00	1·38	17·62	0·624	
	0·01 „ HCl + 0·020 „ HNO_3 . . .	12·41	10·28	2·13	25·34	4·62	20·72	0·625	
								0·638	$b = 15·20$
	0·025 norm. HCl	31·10	11·10	20·00					
	0·025 „ HCl + 0·002 norm. HNO_3 . .	31·10	13·88	17·22	2·53	0	2·53		
	0·025 „ HCl + 0·005 „ HNO_3 . .	31·00	16·70	14·30	6·33	0	6·33	0·710	
	0·025 „ HCl + 0·01 „ HNO_3 . .	31·00	21·22	9·78	12·67	0·24	12·43	0·723	
	0·025 „ HCl + 0·015 „ HNO_3 . .	31·00	24·80	6·20	19·00	2·20	16·80	0·752	
	0·025 „ HCl + 0·025 „ HNO_3 . .	31·10	28·05	3·05	31·37	9·15	22·22	0·709	
								0·727	$b = 18·80$
	0·050 norm. HCl	62·00	39·35	22·65					
	0·050 „ HCl + 0·005 norm. HNO_3 . .	62·00	45·80	16·20	6·33	0	6·33	0·695	
	0·050 „ HCl + 0·01 „ HNO_3 . .	62·00	50·20	11·80	12·67	1·10	11·57	0·760	
	0·050 „ HCl + 0·015 „ HNO_3 . .	62·00	54·40	7·60	20·18	3·08	17·10	0·760	
	0·050 „ HCl + 0·025 „ HNO_3 . .	62·00	57·55	4·45	31·70	10·05	21·65	0·745	
								0·740	$b = 20·60$

auch von deren Aktivität. Bei der Adsorption der Mischung 0·01 norm. $HCl + HNO_3$ in sehr kleinen Konzentrationen wird eine unabhängige Adsorption der beiden Komponenten beobachtet, offenbar verteilen sich diesmal die beiden Arten der Molekel auf der adsorbierenden Oberfläche ausserhalb des gegenseitigen Einflusses. Die betreffenden Versuche sind in der Tabelle 6 bzw. auf der Fig. 2 angegeben. Die Grösse b wurde graphisch berechnet.

B.

Bei gleichzeitiger Adsorption eines Elektrolyten mit einem Nichtelektrolyten (HCl + Aceton, CH_3COOH + Aceton) wurde ein ebenfalls linearer Zusammenhang der adsorbierten Mengen von Säure und Aceton beobachtet (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7. $HCl + (CH_3)_2CO$. $CH_3COOH + (CH_3)_2CO$.

Kohle		Säure C_0	Säure C	Säure C_n	Aceton C_0'	Aceton C'	Aceton C_n'	$K = \frac{b-y}{x}$	
1	0·025 norm. HCl	31·10	11·10	20·00					
	0·025 „ HCl + 0·025 mol. $(CH_3)_2CO$	31·25	13·63	17·62	28·80	8·74	20·06	0·074	
	0·025 „ HCl + 0·10 „ $(CH_3)_2CO$	31·25	15·30	15·95	115·20	75·30	39·90	0·079	
	0·025 „ HCl + 0·20 „ $(CH_3)_2CO$	31·25	16·15	15·10	225·3	163·3	62·0	0·065	
	0·025 „ HCl + 0·25 „ $(CH_3)_2CO$	31·25	17·78	13·45	288·0	203·0	85·0	0·068	
								0·071	$b = 19·1$
1	0·025 norm. CH_3COOH	31·50	4·09	27·41					
	0·025 „ CH_3COOH + 0·025 mol. $(CH_3)_2CO$	31·50	7·90	23·60	28·82	12·12	16·70	0·132	
	0·025 „ CH_3COOH + 0·10 „ $(CH_3)_2CO$	31·50	11·48	20·02	115·2	76·0	39·2	0·148	
	0·025 „ CH_3COOH + 0·25 „ $(CH_3)_2CO$	31·50	15·32	16·18	288·0	221·0	64·0	0·152	
	0·025 „ CH_3COOH + 0·50 „ $(CH_3)_2CO$	31·50	17·70	13·80	576·0	494·0	82·0	0·134	
								0·141	$b = 25·8$

C. Versuche über gleichzeitige Adsorption von Salzen.

Da aus den Lösungen von Alkalisalzen freie Säuren adsorbiert werden, so laufen die Versuche mit denselben wiederum auf die gleichzeitige Adsorption von Säuren hinaus. Die Adsorption

ist dabei sehr klein, weil durch hydrolytische Spaltung entstehende *OH*-Ionen auf den Adsorptionsvorgang hemmend wirken. Auf den beiden Portionen unserer Kohle wird in der Tat quantitativ eine hydrolytische Adsorption von Alkalisalzen beobachtet. Nach einstündigem Schütteln von 1 g Kohle Nr. 1 mit 25 cm^3 $^1/_{40}$ norm. *NaCl* ist die Menge des adsorbierten *Cl'*-Ions äquivalent 3·32 cm^3 $^1/_{50}$ norm. Lösung, bzw. die Menge von *OH'*-Ionen, welche in der Lösung entstehen, äquivalent 3·25 cm^3 $^1/_{50}$ norm. Lösung. Ebenso wurde für die Kohle Nr. 2 — 1·30 cm^3 bzw. 1·37 cm^3 $^1/_{50}$ norm. beobachtet.

Die Adsorption einer Mischung von Alkalichloriden und Nitraten gibt Resultate, welche die Versuche mit den entsprechenden freien Säuren wiederholen. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8. Adsorption von *Cl*.

Kohle		C_0	C	C_n	Prozent
1	0·025 norm. $NaCl$	30·80	27·30	3·50	11·3
	0·025 „ $NaCl + 0·025$ norm. $NaNO_3$ . . .	30·80	30·80	0	0
	0·025 „ $NaCl + 0·025$ „ KNO_3 . . .	30·80	30·75	0	0
	0·025 „ $NaCl + 0·025$ „ $Ba(NO_3)_2$ . .	30·70	30·55	0·15	0·49
	0·025 „ $BaCl_2$	31·07	27·50	3·57	11·5
	0·025 „ $BaCl_2 + 0·025$ norm. $NaNO_3$ . .	31·07	30·80	0·27	0·87
	0·025 „ $BaCl_2 + 0·025$ „ $Ba(NO_3)_2$.	31·40	30·90	0·50	1·6

Zusammenfassung.

Es wurde auf reiner aktivierter Holz- bzw. Zuckerkohle die gleichzeitige Adsorption der Mischungen studiert. Dabei wurde ein linearer Zusammenhang zwischen den adsorbierten Mengen der beiden Komponenten festgestellt. Durch den Differentialquotienten der betreffenden Gleichung, welcher dem Verhältnis der Zahl der Molekel von beiden Komponenten in der Adsorptionsschicht gleich ist, wird die Fähigkeit eines Komponenten, die Adsorption des anderen herabzudrücken, dargestellt. Diese Formulierung behält ihre Gültigkeit für Vorgänge, welche praktisch sehr verschieden verlaufen, z. B. $HCl + HNO_3$, $HCl + H_2C_2O_4$ und $HCl +$ Aceton ($k = 0·720$ bzw. 0·234, bzw. 0·071). Im ersten Falle kann praktisch über „Vergiftung", im zweiten über gleichmässige Verteilung, im dritten dagegen über unabhängige Adsorption gesprochen werden. Der Unterschied ist offenbar nur quantitativ und die Fälle lassen sich allgemein fassen.

Die Arbeit wurde in der physikalisch-chemischen Abteilung des Wissenschaftlich-Chemischen Forschungsinstituts zu Moskau ausgeführt.

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinem Lehrer Herrn Prof. N. A. SCHILOW meinen aufrichtigsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und freundliches Interesse daran auch an dieser Stelle auszusprechen.

Moskau, Technische Hochschule.
März 1928.

Über die Dielektrizitätskonstanten wässeriger Lösungen einiger Aminosäuren.

Von

Gunnar Hedestrand.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 4. 28.)

In der letzten Zeit ist das dielektrische Verhalten wässeriger Lösungen der Gegenstand eingehender Untersuchungen von seiten verschiedener Autoren geworden. Das gilt in besonders hohem Grad von den Elektrolytlösungen. Die grosse Leitfähigkeit machte die genaue Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (DEK) solcher Lösungen sehr schwierig, und es wurde deshalb notwendig, die älteren Methoden so zu modifizieren, dass damit Messungen von besser leitenden Flüssigkeiten möglich wurden, oder ganz neue, demselben Zweck dienende Methoden auszuarbeiten. Die Radiotechnik hat dabei durch die von ihr geschaffenen bequemen Verfahren zur Herstellung schneller elektrischer Schwingungen grosse Dienste geleistet.

Die Nernstsche Brückenmethode[1]) wurde von Joachim[2]) für den Gebrauch mit ungedämpften hochfrequenten Schwingungen ausgearbeitet. Mit kleineren oder grösseren Abänderungen wurde dann eine Brückenanordnung mit hochfrequentem Wechselstrom von Sommer[3]), Sack[4]), Skancke und Schreiner[5]) zur Messung der DEK verdünnter Elektrolytlösungen benutzt. Walden[6]) und seine Mitarbeiter, sowie Lattey[7]) wandten eine Resonanzmethode mit Schwingungen von wenigen Metern Wellenlänge an. Die beiden genannten Methoden sind Kapazitätsmethoden, d. h. es wird die Kapazität eines mit der zu untersuchenden Lösung gefüllten Plattenkondensators gemessen.

---

[1]) W. Nernst, Z. physikal. Chem. **14**, 622. 1894. [2]) H. Joachim, Ann. Phys. **60**, 570. 1919. [3]) E. Sommer, Diss. Berlin 1923. [4]) H. Sack, Physikal. Ztschr. **28**, 199. 1927. [5]) R. Skancke und E. Schreiner, Physikal. Ztschr. **28**, 597. 1927. [6]) P. Walden, Ulich und Werner, Z. physikal. Chem. **115**, 177. 1925. **116**, 241. 1925. **129**, 389, 405, 417. 1927. [7]) Lattey, Philos. Mag. **41**, 829. 1921.

Eine neue Methode, bei der die DEK aus der gemessenen Kraftwirkung im elektrischen Felde ermittelt wird, ist die von FÜRTH[1]) angegebene Ellipsoidmethode, mit welcher die Messung der DEK auch bei sehr gut leitenden Flüssigkeiten möglich ist.

HELLMANN und ZAHN[2]) haben mit einer Dekrementmethode Bestimmungen an Elektrolytlösungen von grosser Konzentration gemacht, und neulich hat DEUBNER[3]) eine verbesserte Form der ersten Methode von DRUDE beschrieben und auch einige Resultate der an verdünnten Elektrolytlösungen angestellten Messungen mitgeteilt.

In einer Zusammenfassung von BLÜH[4]) findet man eine nähere Beschreibung der verschiedenen Methoden und eine Übersicht der Theorien und neuesten Untersuchungen auf diesem Gebiet.

Neben den starken Elektrolyten beanspruchen auch die amphoteren Elektrolyte, speziell die Aminosäuren, grosses Interesse. Nach der Theorie von BJERRUM[5]) sind die Aminosäuren in wässeriger Lösung überwiegend als Zwitterionen $^{+}H_3N\,.\,R\,.\,COO^{-}$ vorhanden. Ein solches Molekül stellt einen elektrischen Dipol dar, und nach der Dipoltheorie der Dielektrika von DEBYE[6]) könnte man erwarten, dass Aminosäuren die DEK des Wassers erhöhen würden. Eine solche Erhöhung wurde auch kurz nach dem Erscheinen der BJERRUMschen Theorie von BLÜH[7]) an einigen aromatischen Aminosäuren nachgewiesen. BLÜH arbeitete mit der zweiten Methode von DRUDE mit einer Wellenlänge von 73 cm. Die gefundenen Erhöhungen waren ziemlich gross in Anbetracht der geringen Konzentrationen der untersuchten Lösungen (wegen der Schwerlöslichkeit dieser Säuren). Schon früher hatte FÜRTH[8]) mit derselben Methode gezeigt, dass Lösungen von Glykokoll grössere DEK als Wasser haben.

Im Anschluss an eine Untersuchung über die innere Reibung wässeriger Lösungen von Aminosäuren[9]), habe ich einige Messungen der DEK von solchen Lösungen vorgenommen. Die von mir benutzte Messanordnung war eine modifizierte NERNSTsche Kapazitätsbrücke mit Leitfähigkeitskompensation. Der Brückenkreis, aus vier gleichen

---

[1]) R. FÜRTH, Z. Physik **22**, 98. 1924. **44**, 256. 1927. [2]) H. HELLMANN und H. ZAHN, Ann. Phys. **80**, 182, 191. 1926. **81**, 711. 1926. Physikal. Ztschr. **27**, 636. 1926. [3]) A. DEUBNER, Ann. Phys. **84**, 429. 1927. [4]) O. BLÜH, Physikal. Ztschr. **27**, 226. 1926. [5]) N. BJERRUM, Z. physikal. Chem. **104**, 147. 1923. [6]) P. DEBYE, Handb. d. Radiologie (MARX) **6**, 597. [7]) O. BLÜH, Z. physikal. Chem. **106**, 341. 1923. [8]) R. FÜRTH, Ann. Phys. **70**, 64. 1923. [9]) G. HEDESTRAND, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **124**, 153. 1922.

Drehkondensatoren bestehend, wurde mit hochfrequentem Wechselstrom (Frequenz ungefähr $0 \cdot 9 \cdot 10^6$) betrieben. Als Analysator diente ein Krystalldetektor mit Doppeltelephon. Zum Hörbarmachen der Schwingungen wurde die „Tragwelle“ moduliert. Nach einigem Probieren ist es mir gelungen, eine geeignete Modulation dadurch zu erzielen, dass ich in einem dem Anodenkreis des Röhrengenerators parallelen Stromzweig einen Summer eingeschaltet habe, der durch eine kleine Batterie von 4 bis 5 Volt erregt wurde. Es wurde so im Telephon ein klarer Ton erhalten, der beim Einstellen eines der Drehkondensatoren auf die richtige Kapazität ein scharfes Minimum zeigte. Die Kompensationswiderstände bestanden aus Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentrationen zwischen einem festen Platinblech und einer durch eine Schraube verstellbaren Platinspitze. Beide waren gut platiniert. Die Kapazität des mit destilliertem Wasser gefüllten Kompensationswiderstands wurde für verschiedene Stellungen der Platinspitze bestimmt, um eine Reduktion der Messungen auf eine und dieselbe Stellung („Nullstellung“) zu ermöglichen. Die Korrektion betrug höchstens 0·3 Skalenteile des Messkondensators, und durch Anwendung passender Konzentrationen der Widerstandslösung wurde ausserdem dafür gesorgt, dass die Stellung der Platinspitze nur wenig verändert werden musste.

Als Versuchskondensator diente in den meisten Fällen ein geeignetes Widerstandsgefäss mit parallelen Platinblechen. Nachdem die Leitfähigkeit der Lösung bei 18° gemessen worden war, wurde das Gefäss aus dem Bad genommen und abgewischt. Dann folgte sogleich die Bestimmung der DEK. Dabei wurde die Kapazität des Versuchskondensators durch denjenigen Messkondensator kompensiert, dem er parallel geschaltet war. In dieser Weise wird die Gesamtkapazität des Brückenkreises konstant gehalten, und eine Änderung der Frequenz ist kaum zu befürchten. Nach der Messung wurde durch eine Leitfähigkeitsbestimmung (ohne Einsenken im Thermostatenbad) die Temperatur kontrolliert. Die Änderung durfte höchstens $\pm$ 0·1° betragen.

In einigen Fällen habe ich einen kleinen vernickelten Nickeltiegel als Versuchskondensator verwandt. Die Messung der DEK erfolgte dann bei Zimmertemperatur (ungefähr 18°). Beide Kondensatoren ergaben übereinstimmende Werte, wie aus der Tabelle 5 hervorgeht.

Um die Versuchsanordnung auf die Anwendbarkeit zu prüfen, habe ich die DEK von Wasser und Methylalkohol mit Aceton als

Eichflüssigkeit ohne Kompensationswiderstand gemessen. Die Resultate (81·1 für Wasser und 35·1 für Methylalkohol) sind in gutem Einklang mit den Beobachtungen von anderen Autoren.

Ich habe dann Messungen an Lösungen von Glykokoll, α-Alanin und β-Alanin ausgeführt. Meine Resultate an Glykokoll stimmten mit denen von FÜRTH[1]) nur bei niederen Konzentrationen überein. Zur Kontrolle habe ich später auch mit unmodulierten Schwingungen gearbeitet. Statt des Telephons kam dann ein empfindliches Spiegelgalvanometer, das durch einen kapazitäts- und induktionsfreien Widerstand auf Aperiodizität geschaltet war, zur Anwendung. Dieses Verfahren ist von KOCKEL[2]) und SACK[3]) verwendet worden. Die Einstellung des Kompensationswiderstands auf die richtige Grösse ist bei modulierter Schwingung und Telephon sehr bequem. Man ändert einfach Widerstand und Kapazität, bis das Tonminimum erreicht wird. Um dann mit unmodulierter Schwingung zu messen, bricht man den Summerstrom und schaltet statt des Telephons das Galvanometer ein und ermittelt aus den Galvanometerausschlägen die richtige Einstellung des Messkondensators. Sonst wird die genaue Lage des Tonminimums bei modulierter Schwingung beobachtet. In beiden Fällen wurden mindestens drei Einstellungen gemacht, aus denen der Mittelwert genommen wurde.

Innerhalb der Versuchsfehler, die durchschnittlich 0·3% ausmachen (Tabelle 1 und 11) ergaben beide Methoden zur Analyse der Schwingungen gleiche Werte (Tabelle 1 und 4). Es ist damit auch gezeigt, dass sich modulierte, hochfrequente Schwingungen in Verbindung mit einem Telephon zum Betrieb einer Kapazitätsmessbrücke gut eignen.

Die erhaltenen Resultate gehen aus den folgenden Tabellen und graphischen Darstellungen hervor. In Zusammenhang mit weiteren Messungen wird später auch die theoretische Seite näher besprochen werden. Die Buchstaben der Tabellen haben folgende Bedeutung:

c = Molare Konzentration.

$\varkappa$ = Elektrische Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Leitfähigkeit des Wassers ist berücksichtigt.

ε = Dielektrizitätskonstante bezogen auf Wasser gleich 81·0 (ε_0) bei 18°.

---

[1]) R. FÜRTH, loc. cit. [2]) L. KOCKEL, Ann. Phys. 77, 417. 1925.
[3]) H. SACK, loc. cit.

Glykokoll.

Es wurde reinstes Glykokoll von Kahlbaum benutzt.

Tabelle 1. Glykokoll. Temperatur 18°.

c	$\varkappa \cdot 10^6$	ε Moduliert	ε Unmoduliert	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	$\frac{100}{c}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}-1\right)$
0·25	10·84	86·84 ± 0·12	86·60 ± 0·08	1·069	27·6
0·5	13·54	92·39 ± 0·13	92·25 ± 0·10	1·139	27·8
1	18·41	104·1 ± 0·7	104·0 ± 0·3	1·284	28·4
1·5	25·95	115·1 ± —	115·0 ± —	1·420	28·0
2	31·00	126·5 ± 0·8	126·5 ± 0·9	1·562	28·1
2·5	37·86	138·3 ± 0·7	138·2 ± 0·9	1·706	28·2
					Mittel: 28·0 ± 0·1

Die DEK des Wassers wird somit von Glykokoll ziemlich stark erhöht. Die Erhöhung ist der Konzentration proportional, wie aus der letzten Kolonne der Tabelle, welche die prozentische Erhöhung einer 1 mol. Lösung angibt, und auch aus Fig. 1 hervorgeht.

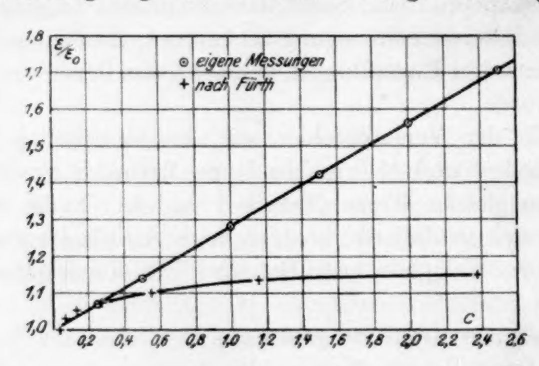


Fig. 1.

Zum Vergleich sind die Messungen von Fürth eingezeichnet. Übereinstimmung ist nur bei kleinen Konzentrationen vorhanden. Die Ursache der fehlenden Übereinstimmung bei höheren Konzentrationen kann nicht angegeben werden. Es sei nur bemerkt, dass Walden und Werner[1]) neulich bei einigen Messungen zwecks einer Nachprüfung der von ihnen benutzten Versuchsanordnung keine gute Übereinstimmung mit den Messungen von Fürth an Zucker und Harnstoff ge-

[1]) P. Walden und O. Werner, Z. physikal. Chem. **129**, 405. 1927.

funden haben. Ein geradliniger Verlauf der $\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, c\right)$-Kurve ist aber plausibel, da gemäss dem Gleichgewicht

$$H_2N.R.COOH \rightleftarrows {}^{+}H_3N.R.COO^{-}$$

die Konzentration der Zwitterionen der Gesamtkonzentration proportional ist.

α-Alanin.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde durch Fällen mit Alkohol und Äther und Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.

Tabelle 2. α-Alanin. Temperatur 18°.

c	$\varkappa \cdot 10^6$	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	$\frac{100}{c}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}-1\right)$
0·25	15·21	86·51	1·068	27·2
0·50	26·71	92·64	1·144	28·8
0·75	32.75	98·08	1·211	28·1
1	46·39	103·8	1·281	28·1
				Mittel: 28·1 ± 0·2

Tabelle 3 gibt die Messungen an einem mit grösster Sorgfalt gereinigten Präparat wieder.

Tabelle 3. α-Alanin. Temperatur 18°.

c	$\varkappa \cdot 10^6$	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	$\frac{100}{c}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}-1\right)$
0·25	7·02	86·32	1·066	26·4
0·50	11·08	92·68	1·145	29·0
0·75	—	98·34	1·214	28·5
1	18·17	104·0	1·284	28·4
				Mittel: 28·1 ± 0·6

Tabelle 4 endlich enthält die Resultate einer früheren Messreihe, die mit modulierten Schwingungen und Telephon ermittelt sind. Das Alanin war aus dem Kahlbaumschen Präparat durch einmalige Fällung mit Alkohol und Äther erhalten.

Tabelle 4. α-Alanin. Zimmertemperatur (ungefähr 18°).

c	$\varkappa \cdot 10^6$	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·1	27·9	84·0	1·037
0·2	53·5	85·3	1·053
0·3	75·7	87·2	1·076
0·5	115·3	91·2	1·126
0·5 [1]	76·1	92·7	1·145

[1]) Reineres Präparat.

Die drei Messreihen stimmen miteinander gut überein.

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, ist die Erhöhung der DEK auch bei α-Alanin der Konzentration proportional. Glykokoll und α-Alanin haben ausserdem gleichgrosse Wirkung, was mit der gleichen Konstitution der beiden Säuren in gutem Einklang steht. Der Abstand zwischen Carboxyl- und Aminogruppe ist für beide gleich gross. Die Zwitterionen der zwei Verbindungen dürften deshalb gleich grosse Dipolmomente haben. Ist das aber richtig, und könnten auch die anderen Faktoren [Temperatur, innere Reibung[1]) usw.] als gleich angesehen werden, dann folgt aus den DEK, dass die Konzentrationen der

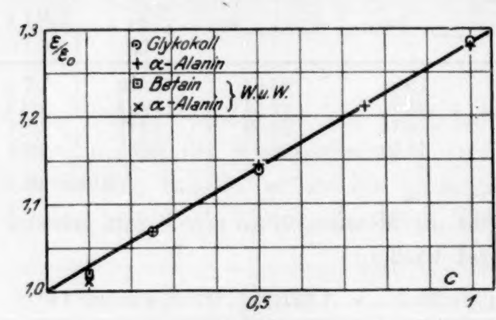


Fig. 2.

Zwitterionen für beide Säuren in äquimolaren Lösungen gleich sein müssen. Dies ist wiederum nur möglich, wenn entweder die Aminosäuren ausschliesslich Zwitterionenform haben, oder die Gleichgewichtskonstante

$$K_z = \frac{[^+A^-]}{[A]}$$

für beide gleich ist. Denn aus dieser Gleichung und

$$[^+A^-] + [A] = c \text{ (Totalkonz.)}$$

folgt

$$[^+A^-] = \text{const. } c.$$

Dass sich die K_z bei so nahe verwandten Stoffen wie Glykokoll und α-Alanin nur wenig unterscheiden, ist wahrscheinlich. Sichere Schlüsse können nicht gezogen werden.

Die Messungen von WALDEN und WERNER[2]) an Betain und α-Alanin sind in Fig. 2 eingetragen. Ihre Werte an α-Alanin sind ein

---

[1]) Dies ist zwar nicht ganz zutreffend. [2]) P. WALDEN und O. WERNER, Z. physikal. Chem. **129**, 405. 1927.

wenig kleiner als die meinigen. Das kann möglicherweise auf eine grössere Leitfähigkeit ihres Präparats beruhen. Das α-Alanin „Kahlbaum" zeigt nämlich eine spezifische Leitfähigkeit von etwa $120 \cdot 10^{-6}$ in 0·1 mol. Lösung.

Nach SKANCKE und SCHREINER[1]) bewirkt eine Leitfähigkeit an und für sich eine scheinbare Erniedrigung, die dem Quadrat der Leitfähigkeit proportional ist. Die Korrektion wird erst bei grösseren Leitfähigkeiten, wie bei den stärksten Lösungen der Aminobenzoesäuren und den Mischungen von Glykokoll und Natriumchlorid (siehe später), von einiger Bedeutung. Da auch die Werte der reinen Salzlösungen zum Vergleich angegeben sind, habe ich auf eine Korrektion verzichtet.

β-Alanin.

Das β-Alanin wurde aus Succinimid nach dem Verfahren von HOOGEWERF und VAN DORP[2]) in der von HOLM[3]) modifizierten Form hergestellt. Zur Untersuchung kam ein Präparat, das durch zweimalige Fällung mit Alkohol und Äther gereinigt war. Tabelle 5 enthält die Resultate einer früheren Messung mit modulierten Schwingungen. Später habe ich ein reineres Präparat (kleinere Leitfähigkeit) hergestellt, mit dem ich auch an konzentrierteren Lösungen Bestimmungen auszuführen beabsichtige.

Tabelle 5. β-Alanin. Zimmertemperatur.

c	$\varkappa \cdot 10^6$	ε Widerstandsgef.	ε *Ni*-Tiegel	ε Mittel	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	$\frac{100}{c}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}-1\right)$
0·1	29·8	85·0	85·2	85·1	1·051	51·0
0·2	56·3	89·3	88·3	88·8	1·096	48·0
0·5	126·2	101·8	102·3	102·1	1·261	52·2
						Mittel: 50·4 ± 1·3

Taurin.

Reinstes Präparat von Kahlbaum wurde benutzt ohne Umkrystallisation, da die mir zur Verfügung stehende Menge gering war. Diese und die folgenden Messungen sind unter Anwendung unmodulierter Schwingungen und Galvanometer ausgeführt.

---

[1]) R. SKANCKE und E. SCHREINER, loc. cit. [2]) HOOGEWERF und VAN DORP, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **10**, 5. 1891. [3]) F. H. HOLM, Arch. d. Pharm. **242**, 590. 1904.

Tabelle 6. Taurin. Zimmertemperatur.

c	$\varkappa \cdot 10^6$	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	$\frac{100}{c}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}-1\right)$
0·05	24·5	83·3	1·028	56·0
0·1	33·9	85·0	1·050	50·0
0·15	50·4	87·4	1·079	52·7
0·2	71·7	88·9	1·097	48·5
				Mittel: 51·8 ± 1·7

In Fig. 3 sind die Kurven für α- und β-Alanin und Taurin gezeichnet. β-Alanin und Taurin bewirken fast gleiche Erhöhungen der DEK, was mit dem Bau ihrer Moleküle in Übereinstimmung ist. Die

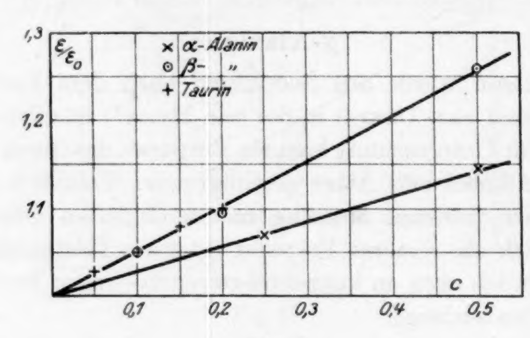


Fig. 3.

Aminogruppe steht zu dem Säureradikal in β-Stellung. Beide wirken kräftiger als α-Alanin (und Glykokoll), wie nach der Dipoltheorie zu erwarten ist.

Aminobenzoesäuren.

Zur Untersuchung habe ich Kahlbaumsche Präparate verwendet, teils ohne vorherige Reinigung (o-Säure), teils nach Umkrystallisieren aus heissem Wasser (o-, m- und p-Säure). Die Resultate waren innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Tabellen enthalten Mittelwerte.

Tabelle 7. o-Aminobenzoesäure. Temperatur 18°.

$c \cdot 10^3$	$\varkappa \cdot 10^6$	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
5	59·9	80·50	0·994
10	80·2	80·68	0·996
15	95·3	80·35	0·992
20	108·0	80·16	0·990
25	122·9	80·26	0·991

Tabelle 8. *p*-Aminobenzoesäure. Temperatur 18°.

$c \cdot 10^3$	$\varkappa \cdot 10^6$	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
5	64·0	80·62	0·995
10	87·2	80·32	0·992
15	106·7	80·09	0·989
20	123·3	79·40	0·980

Die Werte sind in Fig. 4 neben den Messungen von Blüh[1]) dargestellt. Die Ursache der fehlenden Übereinstimmung ist nicht bekannt. Walden und Werner[2]) haben an Sulfanilsäure statt einer Erhöhung, wie Blüh, eine Erniedrigung der DEK von Wasser gefunden. Meine Werte für die Aminobenzoesäuren sind also mit denen von Walden und Werner für Sulfanilsäure in Übereinstimmung.

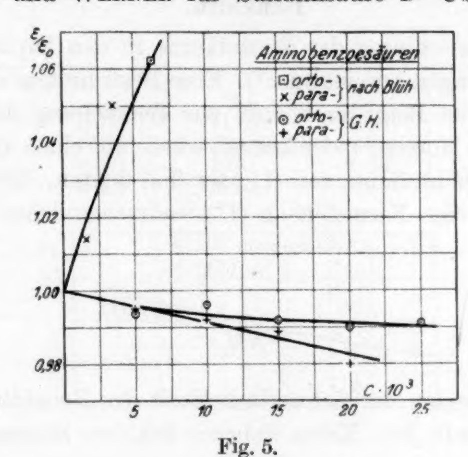


Fig. 5.

Tab. 9 u. Fig. 5 geben die Resultate mit *m*-Aminobenzoesäure wieder.

Tabelle 9. *m*-Aminobenzoesäure. Temperatur 18°.

$c \cdot 10^3$	$\varkappa \cdot 10^6$	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
5	59·1	80·60	0·995
10	94·0	80·71	0·996
20	156·1	80·67	0·996
30	217·4	80·23	0·990
40	275·1	79·14	0·977

[1]) O. Blüh, Z. physikal. Chem. **106**, 341. 1923. [2]) P. Walden und O. Werner, loc. cit. Sie geben als Formel die der *p*-Aminobenzoesäure an. Da sich in der graphischen Darstellung die Blühschen Werte für Sulfanilsäure finden, dürfte es sich wirklich um diese Säure handeln.

Die Aminobenzoesäuren bewirken somit alle eine Verminderung der DEK des Wassers. Diese Erniedrigung kann auf die herabsetzende Wirkung der Ionen zurückgeführt werden. Dass die Lösungen Zwitterionen in nennenswerter Menge enthalten, ist nicht anzunehmen.

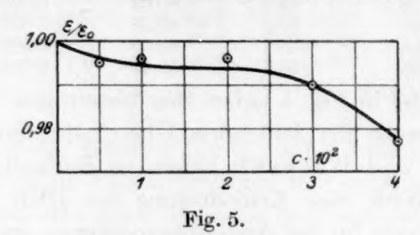


Fig. 5.

Benzidin.

Über die Anordnung der Benzolkerne in den Diphenylderivaten gehen die Meinungen auseinander[1]). Eine Bestimmung der Grösse des Dipolmoments bei Benzidin könnte zur Beurteilung der Frage mitwirken. Kleines Moment (oder keines) würde auf einen symmetrischen Bau des Moleküls im Sinne von (I) oder (Ia) deuten. Grösseres Dipolmoment würde eine Formel nach (II) wahrscheinlicher machen.

(I) $H_2N\cdot$ — $\cdot NH_2$

(Ia) $H_2N\cdot$ — NH_2

(II) $\cdot NH_2$, $\cdot NH_2$

Leider ist wegen der Schwerlöslichkeit des Benzidins der Effekt sehr gering (Tabelle 10). Keine sicheren Schlüsse können deshalb gezogen werden.

Tabelle 10. Benzidin. Temperatur 18°.

$c\cdot 10^3$	$\varkappa\cdot 10^6$	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
2·22 (ges.)	11·4	80·87	0·998

Die Wirkung eines Neutralsalzes.

Elektrolyte bewirken eine Erniedrigung der DEK des Wassers. Wie aus Tabelle 12 und Fig. 6 hervorgeht, ist das auch bei Lösungen

[1]) R. Kuhn und Mitarbeiter, Ann. Chem. 455, 254, 272. 1927. 458, 221. 1927. Daselbst auch Literaturangaben.

von Glykokoll der Fall. Aus der Grösse des Effekts ist ersichtlich, dass die Verminderung der DEK der Wirkung der Elektrolytionen auf das Wasser zugeschrieben werden kann.

Tabelle 11. 0·5 mol. **Glykokoll**. Temperatur 18°.

Lösung Nr.	$\varkappa \cdot 10^6$	ε
1	11·48	92·10
2	11·38	92·42
3	12·04	92·18
Mittel	11·63 ± 0·20	92·23 ± 0·10

Tabelle 12. **Glykokoll + Natriumchlorid**. Temperatur 18°.

$c_{Glyk.}$	c_{NaCl}	$\varkappa \cdot 10^6$	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·5	—	11·6	92·23	1
0·5	0·001	112·8	91·30	0·990
0·5	0·002	211·0	90·72	0·984
—	0·001	107·1	80·10	0·989
—	0·002	211·7	79·52	0·982

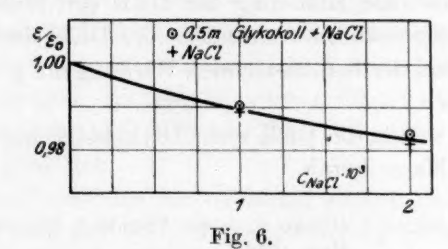


Fig. 6.

Die Tabelle 13 zeigt, dass Neutralsalz eine Ionisation eines Ampholyten bewirkt. Dies steht in Übereinstimmung mit der Theorie von MICHAELIS[1]), nach welcher der Dissoziationsrest eines Ampholyten bei Anwesenheit eines Neutralsalzes vermindert wird. Es bedeutet:

$\varkappa$ = die spezifische Leitfähigkeit der Mischung,
$\varkappa_s$ = „ „ „ des Salzes,
$\varkappa_0$ = „ „ „ der reinen Ampholytlösung,
η = die relative innere Reibung der reinen Ampholytlösung,

$$\Delta\varkappa = \left(\varkappa - \frac{\varkappa_s}{\eta}\right) - \varkappa_0 = \text{die Restleitfähigkeit.}$$

[1]) L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration. 2. Aufl. Berlin 1922.

Tabelle 13. 0·5 mol. Glykokoll + Natriumchlorid. Temperatur 18°.

c_{NaCl}	$\varkappa \cdot 10^6$	$\frac{\varkappa_s}{\eta} \cdot 10^6$	$\left(\varkappa - \frac{\varkappa_s}{\eta}\right) \cdot 10^6$	$\varkappa_0 \cdot 10^6$	$\Delta\varkappa \cdot 10^6$
0·001	112·8	100·1	12·7	11·6	1·1
0·002	211·0	197·2	13·8	11·6	2·2

Die Restleitfähigkeit ist **positiv** und der Salzkonzentration proportional. Dasselbe Resultat zeigen auch einige schon vorliegende Messungen bei verschiedenen p_H und mit grösseren Salzmengen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Die NERNSTsche Brückenmethode wurde unter Anwendung modulierter Schwingungen in Verbindung mit Krystalldetektor und Telephon ausgearbeitet.

Die DEK wässeriger Lösungen einiger Aminosäuren wurden gemessen.

Glykokoll, α-Alanin, β-Alanin und Taurin bewirken eine der Konzentration proportionale Erhöhung der DEK des Wassers.

Die Aminobenzoesäuren vermindern die DEK des Wassers. Die Erniedrigungen sind der herabsetzenden Wirkung der gebildeten Ionen zuzuschreiben.

Neutralsalze setzen die DEK einer Glykokollösung und des Wassers in gleichem Masse herab.

Stockholm, Institut f. allgem. u. organ. Chemie d. Universität.
März 1928.

Die Dissoziation des Salmiakdampfes[1].

Von

H. Braune und S. Knoke.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 4. 28.)

Während ältere Dichtebestimmungen an Salmiakdampf[2]) wegen der ihnen durchweg anhaftenden methodischen Fehler keine quantitative Aussage über den Dissoziationsgrad ermöglichten, so deuteten sie doch trotz ihrer grossen Abweichungen untereinander auf eine weitgehende, wenn nicht gar vollständige Dissoziation des Ammoniumchloriddampfes hin.

In neuerer Zeit kamen dagegen Alexander Smith und seine Mitarbeiter[3]) zu dem Ergebnis, dass bei gesättigten Salmiakdämpfen der Dissoziationsgrad bei 280° C 66·8%, bei 330° C 62·8% beträgt. Dieser Befund ist inzwischen in massgebende Tabellenwerke[4]) und Lehrbücher[5]) eingegangen. Aus den Versuchen folgert Smith eine Wärmetönung der Reaktion $NH_3 + HCl = NH_4Cl_{(\mathrm{Dampf})} + U$ von $U = 12800 + 0{\cdot}00967\ T^2$ gcal/Mol.

Den Unterschied führt Smith darauf zurück, dass die älteren Arbeiten sich teilweise auf weit von der Sättigung entfernte Dämpfe beziehen und dass vor allem die verwendeten experimentellen Methoden zu begründeter Kritik Anlass geben.

Die Angaben von Smith über den Dissoziationsgrad beruhen einerseits auf Dampfdruckmessungen (nach der dynamischen Methode von Smith und Menzies, sowie besonders nach der statischen von

---

[1]) Vorgetragen auf der Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten, 2. Dez. 1927. Z. angew. Chem. **41**, 33. 1928. [2]) Bineau, Ann. Chim. Phys. **68**, 416. 1863. Deville und Troost, C. r. **49**, 239. 1859; C. r. **56**, 891. 1863. Neuberg, Ber. **24** (2), 2543. 1891. Ramsay und Young, Z. physikal. Chem. **1**, 244. 1887. [3]) Smith und Menzies, J. Amer. Chem. Soc. **32**, 1457. 1910. Smith und Calvert, J. Amer. Chem. Soc. **36**, 1363. 1914. Smith und Lombard, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 38. 1915. [4]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl. **2**, 1346. 1923. [5]) K. A. Hofmann, Lehrb., 3. Aufl. S. 417. 1920.

Smith und Calvert), andererseits auf Dichtebestimmungen an gesättigten NH_4Cl-Dämpfen von Smith und Lombard.

Bei genauerer Betrachtung der Versuchsergebnisse gewinnt man jedoch den Eindruck, dass die Genauigkeit der verwendeten Methoden nicht ausreicht, um den genauen Wert des Dissoziationsgrades zu bestimmen. Die Dampfdruckmessungen könnten eventuell durch die Verwendung von Sperrflüssigkeiten etwas beeinträchtigt sein, die nach der eigenen Angabe von Smith stets merklich mit dem NH_4Cl-Dampf reagierten; namentlich aber scheinen die Dichtebestimmungen an gesättigten NH_4Cl-Dämpfen nicht sehr zuverlässig zu sein.

Smith und Lombard benutzten hierzu zwei, durch eine Capillare verbundene Gefässe (A und B). Davon wurde das eine (A) mit Substanz gefüllt, dann der ganze Apparat ausgepumpt und abgeschmolzen.

Durch Einstellen in ein Heizbad stellte sich das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht her. Der Apparat wurde dann bis zum Erscheinen der Capillare über dem Flüssigkeitsspiegel gehoben und die Capillare abgeschmolzen. Aus der durch Differenzwägung der Substanz in A vor und nach dem Versuch bestimmten Substanzmenge in B und dem Volumen dieses Gefässes wurde die Dichte des gesättigten Dampfes errechnet. Die Anwendung dieser Methode ist nur bis zu der Temperatur möglich, wo der Dampfdruck der Substanz Atmosphärendruck erreicht, weil sonst die Capillare beim Abschmelzen aufgeblasen würde.

Ein ernstlicher Mangel der Methode scheint das Herausheben der Capillare aus dem Flüssigkeitsbad zu sein. Jedenfalls weist die schlechte Übereinstimmung der jeweils für eine Temperatur ermittelten Werte untereinander auf den Einfluss irgendeiner in der Methode begründeten Fehlerquelle hin. Die beliebig aus der Arbeit von Smith und Lombard herausgegriffene Tabelle 1 zeigt an einem Beispiel die

Tabelle 1. **Dichtebestimmungen bei 280° C.**

Dampfdichte g/cm	Abweichung vom Mittel
$148 \cdot 10^{-6}$	$+13$
$110 \cdot 10^{-6}$	-25
$136 \cdot 10^{-6}$	$+1$
$123 \cdot 10^{-6}$	-12
$151 \cdot 10^{-6}$	$+16$
$150 \cdot 10^{-6}$	$+15$
$141 \cdot 10^{-6}$	$+6$
$129 \cdot 10^{-6}$	-6
$124 \cdot 10^{-6}$	-11
Mittel: $135 \cdot 10^{-6}$	

schlechte Reproduzierbarkeit der Versuche; die Abweichungen von den Mittelwerten betragen im Durchschnitt etwa 8% und gehen bis über 20%. Man wird dem Ergebnis der Mittelbildung kein sehr grosses Vertrauen schenken können.

Ungünstig für die Sicherheit des Resultats wirkt auch unter allen Umständen die Tatsache, dass in das Endergebnis die Fehler zweier verschiedener Messungen eingehen.

Wir hielten es daher für angebracht, nochmals eine genaue Bestimmung des Dissoziationsgrades von Salmiakdämpfen bei verschiedenen Temperaturen vorzunehmen.

Methode und Apparatur.

Die nachstehenden Messungen sind ohne Gegenwart von festem NH_4Cl als Bodenkörper ausgeführt. Eine abgewogene Substanzmenge wurde in einer evakuierten Quarzbirne verdampft und der sich einstellende Druck bei einer Reihe von Temperaturen gemessen. Eine Anzahl solcher Versuche mit in weiten Grenzen variierten Substanzmengen wurde ausgeführt und jedesmal mit der Temperatur bis an die Sättigungsgrenze gegangen. Die verwendete Apparatur zeigt Fig. 1.

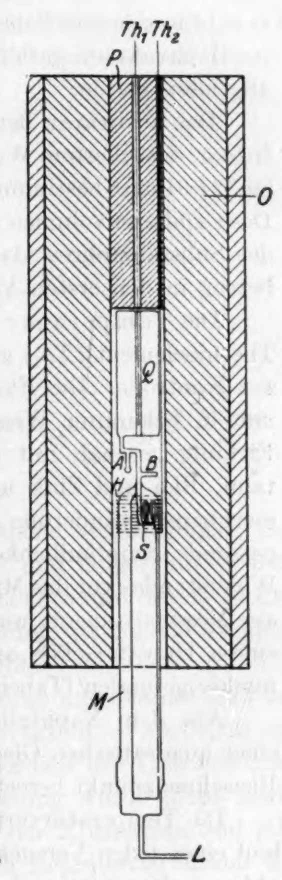


Fig. 1.

Der Ofen (O) bestand aus einem etwa 60 kg schweren Aluminiumblock von 70 cm Länge, der eine durchgehende zentrische Bohrung von etwa 65 mm Durchmesser besass. Der Block wurde mit Asbestpappe umkleidet, mit Heizdraht umwickelt und in einen Eisenmantel eingesetzt. Der Raum zwischen Block und Mantel war mit MgO ausgefüllt. Der Ofen war vertikal beweglich an Drahtseilen mit Gegengewichten aufgehängt und lief in eingemauerten Führungsschienen.

Das obere Ende der zentrischen Bohrung im Al-Block wurde mit einem Asbestpfropfen (P) dicht verschlossen. Zwei durch den Pfropfen gelegte Porzellanröhren ermöglichten das Durchführen der beiden Thermoelemente (Th_1,

Th_2). Die bei H gezeichnete Zusatzheizung auf dem Quarzmantel ist bei den Messungen über den Dissoziationsgrad nicht benutzt, sondern erst für die Dissoziationsdruckmessung (Tabelle 9) angebracht worden.

Die Quarzbirne (Q) war durch eine Capillare mit dem Spiralmanometer (S) (Länge 170 mm, Durchmesser 55 mm) verbunden. Der Ansatz (A) diente zur Aufnahme der Substanz, (B) zum Anschluss an die Quecksilberstrahlpumpe und das Mc Leod-Manometer. Das Spiralmanometer war von einem mit zwei Fenstern versehenen Quarzgutmantel (M) umgeben und wurde, wie üblich, als Nullinstrument benutzt, indem der Druck in (M) bis zum Einspielen der beweglichen Spitze variiert wurde. Die Koinzidenz wurde durch Mikroskopablesung festgestellt. Die Leitung (L) war mit einem Quecksilbermanometer von 15 mm lichter Schenkelweite verbunden, das durch Eindestillieren im Hochvakuum gefüllt war und mit einer Präzisionsspiegelglasskala abgelesen wurde.

Das Volumen der Quarzbirne wurde durch Auswägen mit luftfreiem, destilliertem Wasser von definierter Temperatur (Thermostat!) zu 324·91 cm³ bestimmt, ebenso das des Spiralmanometers zu 1·2 cm³. Das Capillarenvolumen wurde durch Rechnung ermittelt. Das Volumen des Substanzrohres, das ebenfalls durch Auswägen bestimmt wurde, betrug in den ersten Versuchsreihen 0·83 cm³, später 1·70 cm³.

Die Temperatur wurde im Mittelrohr der Quarzbirne mit dem Thermoelement (Th_1) gemessen, das zweite Element (Th_2) diente nur zur Kontrolle. Die Elemente wurden vor der Benutzung ausgeglüht und in bekannter Weise auf elektrische Homogenität geprüft. Die Eichung geschah mit den Siede- bzw. Schmelzpunkten von Naphtalin, Blei und Zink und wurde von Zeit zu Zeit wiederholt. Eine merkbare Veränderung der Konstanten wurde nicht beobachtet. Eine passende Empfindlichkeit wurde durch Vorschalten eines 200-Ohm-Widerstandes vor das Millivoltmeter erreicht. Alle Verbindungen, auch am Messinstrument, waren gelötet. Die kalten Lötstellen wurden in einem Dewar-Gefäss auf 20° C gehalten. Es wurden folgende Eichpunkte gefunden (Tabelle 2).

Aus dem Naphtalin- und Zinkfixpunkt wurden die Konstanten einer quadratischen Gleichung bestimmt und zur Kontrolle damit der Bleischmelzpunkt berechnet.

Die Temperaturverteilung im Ofen wurde zu Anfang und im Verlauf eines jeden Versuches gemessen: die Differenzen entlang des Reaktionsgefässes überschritten nicht 0·2°.

Tabelle 2.

Substanz	Siede- bzw. Schmelzpunkt in Grad C	Skalenteile gef.	Skalenteile ber.
Naphtalin .	218·3	7·10	—
Blei	327·3	11·68	11·67
Zink	419·4	15·90	—

Die Temperatur der Quarzspirale lag etwa 6° unter der des Reaktionsgefässes; wegen des kleinen schädlichen Raums ist der Einfluss dieser Temperaturdifferenz (maximal 0·05%) praktisch zu vernachlässigen. Für die später zu erwähnenden Dampfdruckmessungen wurde noch die Zusatzheizung (*H*) angebracht, die die Temperaturkonstanz der Birne auch auf Capillaren, Substanzrohr und Spirale auszudehnen gestattete.

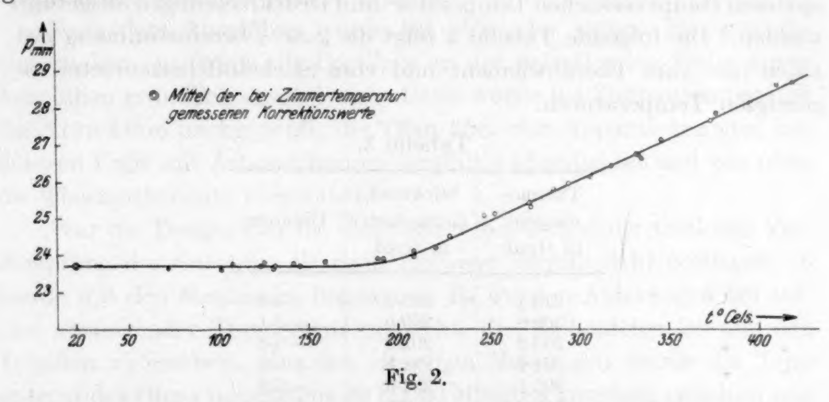


Fig. 2.

Die zeitliche Konstanz war wie die örtliche ausgezeichnet: der Ofen konnte ohne Schwierigkeiten 1 Stunde und länger auf ± 0·2° konstant gehalten werden, da die grosse Wärmekapazität des *Al*-Blocks kleine Stromschwankungen in der Netzspannung weitgehend ausglich und ein Nachregulieren fast überflüssig machte.

Der Druckunterschied zwischen Quarzbirne und Mantel (*M*) bei Koinzidenz der Manometerspitzen — die Korrektion — wurde für das ganze Versuchsintervall bestimmt und im Verlauf der Untersuchung häufig nachkontrollert; eine zeitliche Änderung wurde nicht beobachtet. Fig. 2 zeigt den Temperaturverlauf der Korrektion und gibt gleichzeitig ein Bild von der ausgezeichneten Reproduzierbarkeit der Messungen.

Die möglichen Fehler in den Resultaten der Versuche lassen sich etwa wie folgt abschätzen:

Die Volumbestimmung dürfte auf 0·1 cm³ = 0·03% (bei etwa 330 cm³ Gesamtvolumen) genau sein.

Die Einwagen liessen sich auf einer Kuhlmann-Waage leicht auf 0·05 mg genau ausführen.

Die Fehlergrenze der Druckmessung ist gegeben durch die Ablesefehler des *Hg*-Manometers (0·2 mm), da die Empfindlichkeit des Spiralmanometers wesentlich unter dieser Grenze lag.

Als grösstmöglichen Fehler der Temperaturmessung möchten wir 0·5° (0·1% bei 250° C) ansetzen. Um hierin ganz sicher zu gehen, wurde die Temperaturskala kontrolliert, indem die Quarzbirne mit Stickstoff (durch Natriumhydrosulfit von Sauerstoff befreit und mit H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet) gefüllt wurde und genau wie bei den späteren Hauptversuchen Temperatur- und Druckmessungen ausgeführt wurden. Die folgende Tabelle 3 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen den vom Thermoelement und vom Stickstoffthermometer angezeigten Temperaturen.

Tabelle 3.

Thermoelement in Grad	Stickstoffthermometer in Grad	Differenz
225·4	225·7	+ 0·3
269·6	269·5	− 0·1
293·2	292·9	− 0·3
294·4	294·8	+ 0·4
295·1	294·9	− 0·2
318·9	319·1	+ 0·2
348·6	348·7	+ 0·1
368·2	368·5	+ 0·3
406·8	406·7	− 0·2

Die Ausführung einer Versuchsreihe

wurde durch sorgfältiges Ausglühen der Apparatur und des Substanzröhrchens (*A*) vorbereitet. Als Substanz wurde reinstes Kahlbaum-Ammoniumchlorid „mit Garantieschein" verwendet, das noch mehrmals im Vakuum sublimiert war. Nach der genauen Wägung des leeren Röhrchens (*A*) und Einfüllen der Substanz wurde das Röhrchen oberhalb der am Boden liegenden Substanz, vor allem am offenen Ende, ausgeglüht, um etwa vom Einbringen anhaftende Salmiakmengen zu entfernen, die beim Anschmelzen an die Apparatur unter Umständen

verflüchtigt worden wären. Erst dann wurde das Röhrchen mit der Substanz gewogen.

Beim Anschmelzen wurde das Ende des Röhrchens mit feuchtem Asbest gekühlt, um jedes Erwärmen und Verflüchtigen der Substanz auszuschliessen.

Während des Auspumpens wurde die Substanz in derselben Weise sorgfältig gekühlt und die Quarzbirne 1 bis 3 Stunden, die Spirale einige Minuten ausgeglüht. Um in jedem Falle über dem für Zimmertemperatur extrapolierten Dampfdruck des Salmiaks von $3 \cdot 10^{-5}$ mm zu bleiben, wurde nur auf einige Tausendstel mm *Hg* gepumpt. Gleichzeitig musste selbstverständlich der das Spiralmanometer umgebende Quarzmantel evakuiert werden, damit nicht durch einen zu grossen Druckunterschied eventuell die Spirale zerstört oder durch elastische Nachwirkungen des Quarzes nach langer Entfernung aus der Nullage das Ergebnis unsicher werden konnte.

Nach dem Ausglühen wurde bei (*B*) unter stetem Pumpen abgeschmolzen, nachdem die Capillare an der betreffenden Stelle durch Ausglühen gründlich entgast war. Dann wurde bei Zimmertemperatur die Korrektion nachgeprüft, der Ofen über den Apparat gezogen, am unteren Ende mit Asbestschnüren sorgfältig abgedichtet und von oben die Thermoelemente eingeführt.

War die Temperatur bis dicht unter den Punkt der restlosen Verdampfung der Substanz (je nach Einwage verschieden) gestiegen, so wurde mit den Messungen begonnen. Es wurden Ablesungen bei auf- und absteigender Temperatur gemacht, die Reihenfolge ist aus den Tabellen zu ersehen. Vor den einzelnen Messungen wurde die Temperatur des Ofens mindestens 20 bis 30 Minuten konstant gehalten und die Temperatur der kalten Lötstellen im Dewar-Gefäss geprüft.

Bei einer Temperatur wurden immer mindestens drei Temperatur- und Druckablesungen gemacht. Jedes in den Versuchsreihen angegebene Wertepaar stellt also das Mittel aus mindestens je drei Messungen dar. Die Temperaturen schwankten dabei nie über $\pm 0 \cdot 2°$, die Drucke nie über $\pm 0 \cdot 2$ mm.

Nach Abschluss einer Versuchsreihe wurde immer die Korrektion bei Zimmertemperatur nachgeprüft, um mit Sicherheit festzustellen, dass kein permanenter Gasrest zurückgeblieben war.

Das Öffnen der Apparatur geschah in der Weise, dass über die (angeritzte) Capillare bei *B* ein Stück Druckschlauch geschoben und dann das Ende mit einer Rohrzange abgebrochen wurde. Die Sub-

stanz wurde durch Auspumpen entfernt. Dazu wurde die Pumpenleitung auch wieder bei *B* angeschmolzen, diesmal aber so gelegt, dass während des Pumpens der Ofen übergeschoben werden konnte. Unter stetem Evakuieren wurde der Apparat mehrere Stunden auf 300 bis 400° C erhitzt. Wenn bei einzelnen Versuchsreihen anders wie vorstehend verfahren wurde, ist es dort besonders angegeben.

Von den abgelesenen Drucken wurden die für die betreffende Temperatur aus der Kurve (Fig. 2) ermittelte Korrektion für die Nullstellung des Quarzmanometers abgezogen und die so erhaltenen Werte auf 0° C und 45° Breite umgerechnet.

Die Versuchsergebnisse

sind in den Tabellen 4 bis 8 zusammengestellt. Mit $p_{\text{ber.}}$ ist der bei vollständiger Dissoziation zu erwartende Druck bezeichnet.

Es wurde auch eine Neubestimmung der Dissoziationsdrucke über dem festen Salmiak vorgenommen, die in Tabelle 9 wiedergegeben sind.

Tabelle 4. Auswage: 175·20 mg. Volumen: 328·11 cm³.

Nr.	t^0 C	$p_{\text{ber.}}$	$p_{\text{gem.}}$	Differenz in	
				Millimeter	Prozent
1	335·5	—	552·7	—	—
2	340·3	—	612·2	—	—
3	370·1	800·9	800·5	− 0·4	− 0·05
4	380·5	813·9	813·9	± 0·0	± 0·00
5	380·7	814·1	814·2	+ 0·1	+ 0·01
6	386·8	821·7	822·0	+ 0·3	+ 0·03
7	375·8	808·0	807·8	− 0·2	− 0·02
8	355·5	782·7	782·5	− 0·2	− 0·02
9	348·9	—	719·8	—	—

Mittel: $< -0{\cdot}01$

Nr. 1, 2, 9 Dissoziationsdrucke.

Zum Beweis für die Unabhängigkeit der Messungsergebnisse von der Art der Substanzbestimmung wurde die Salmiakmenge hier nach dem Versuch ermittelt. Dazu wurden die Capillaren durch Erhitzen sorgfältig von Substanz befreit, die Apparatur bei (*B*) geöffnet und dort die Pumpenleitung angeschmolzen, die jetzt an der Stelle ihres Austritts aus dem Ofen eine Quarzkugel von etwa 10 mm Durchmesser hatte. Dann wurde auf etwa 10^{-2} mm *Hg* ausgepumpt, die Pumpe abgestellt und der auf 400° C erhitzte Ofen über die Apparatur gezogen. Das gesamte Ammonchlorid sublimierte in kurzer Zeit in die

mit feuchtem Asbest gekühlte Kugel. Zur Sicherheit wurde die Apparatur $6^1/_2$ Stunde auf 400° gehalten. Dann wurde vorsichtig Luft eingelassen, die Kugel herausgeschnitten und die Substanzmenge durch die Differenz der Kugel mit und ohne Salmiak (Ausglühen!) bestimmt.

Tabelle 5. Einwage: 36·02 mg. Volumen: 327·24 cm³.

Nach dem Anschmelzen des Substanzrohres und Abschmelzen von den Pumpen wurde bei Zimmertemperatur (292° abs.) bei diesem Versuch eine Korrektion von 25·6 mm festgestellt. Es war also durch irgendein Versehen ein Gasrest von 25·6—23·7 (Korrektion) = 1·9 mm zurückgeblieben. Er wurde mit $1 \cdot 9 \frac{T}{292}$ in Rechnung gesetzt ($p_{gem.}$ — Gasrest = $p_{korr.}$).

Nr.	t° C	$p_{gem.}$	$p_{korr.}$	$p_{ber.}$	Differenz in	
					Millimeter	Prozent
1	284·3	135·8	132·2	—	—	—
2	323·5	157·0	153·1	153·2	− 0·1	− 0·1
3	417·9	182·4	178·0	177·4	+ 0·6	+ 0·3
4	322·8	156·6	152·7	153·0	− 0·3	− 0·2
5	302·1	151·1	147·4	147·7	− 0·3	− 0·2
6	289·9	148·4	144·7	144·5	+ 0·2	+ 0·1
7	287·1	144·9	141·3	—	—	—
8	279·2	117·0	113·4	—	—	—
9	296·9	149·7	146·0	146·3	− 0·3	− 0·2
10	331·1	158·8	154·9	155·1	− 0·2	− 0·1
11	370·8	169·5	165·3	165·3	± 0·0	± 0·0
12	394·1	175·9	171·6	171·3	+ 0·3	+ 0·2
13	406·4	179·1	174·7	174·4	+ 0·3	+ 0·2

Nr. 1, 7, 8 Dissoziationsdrucke. Mittel: <− 0·1

Tabelle 6. Einwage: 20·80 mg. Volumen: 327·24 cm³.

Nr.	t° C	$p_{ber.}$	$p_{gem.}$	Differenz in	
				Millimeter	Prozent
1	359·2	93·8	93·6	− 0·2	− 0·2
2	344·8	91·7	91·6	− 0·1	− 0·1
3	326·0	88·9	88·7	− 0·2	− 0·2
4	296·9	84·6	84·6	± 0·0	± 0·0
5	275·0	81·3	81·2	− 0·1	− 0·1
6	391·6	98·6	98·8	+ 0·2	+ 0·2
7	259·0	—	45·3	—	—
8	282·7	82·5	82·5	± 0·0	± 0·0
9	270·5	—	79·8	—	—
10	268·4	—	73·8	—	—
11	387·3	98·0	98·2	+ 0·2	+ 0·2
12	401·2	100·1	100·3	+ 0·2	+ 0·2
13	365·1	94·7	94·6	− 0·1	− 0·1

Nr. 7, 9, 10 Dissoziationsdrucke. Mittel: <− 0·1

Tabelle 7. **Einwage: 4·92 mg. Volumen: 327·24 cm³.**

Nr.	t^0 C	$p_{ber.}$	$p_{gem.}$	Differenz in	
				Millimeter	Prozent
1	228·6	17·6	17·7	+ 0·1	+ 0·5
2	206·1	—	8·4	—	—
3	251·7	18·4	18·6	+ 0·2	+ 1·1
4	275·5	19·3	19·3	± 0·0	± 0·0
5	303·5	20·3	20·3	± 0·0	± 0·0
6	319·6	20·8	20·9	+ 0·1	+ 0·5
7	343·4	21·7	21·8	+ 0·1	+ 0·5
8	372·2	22·7	22·9	+ 0·2	+ 0·9
9	224·3	—	16·8	—	—
10	197·8	—	4·6	—	—

Nr. 2, 9, 10 Dissoziationsdrucke. Mittel: + 0·5

Die kleine systematische Abweichung deutet auf einen Wägefehler. Tatsächlich bedeutet die von vornherein eingesetzte Unsicherheit von ± 0·05 mg bei der geringen Einwage bereits einen Maximalfehler von 1·0%. Die Auswertung der Ergebnisse bei den tiefsten untersuchten Temperaturen geschieht wohl am besten, wenn man in den Messungen bei höheren Temperaturen (Nr. 5, 6, 7), für die die vollständige Dissoziation in den vorstehenden Versuchsreihen (Tabelle 4 bis 6) einwandfrei bewiesen wurde, aus den gemessenen Drucken auf die Substanzmenge schliesst und diese der Auswertung der Messungen bei den tieferen Temperaturen zugrunde legt. Der Unterschied zwischen $p_{ber.}$ und $p_{gem.}$ ist dann auch hier nicht grösser als 0·1 mm.

Tabelle 8. **Einwage: 4·29 mg. Volumen: 328·11 cm³.**

Nr.	t^0 C	$p_{ber.}$	$p_{gem.}$	Differenz in	
				Millimeter	Prozent
1	188·3	—	3·3	—	—
2	223·4	—	12·6	—	—
3	251·4	16·0	15·9	− 0·1	− 0·6
4	275·5	16·7	16·6	− 0·1	− 0·6
5	303·3	17·6	17·4	− 0·2	− 1·1
6	319·4	18·1	18·1	± 0·0	± 0·0
7	348·2	19·1	19·0	− 0·1	− 0·5
8	343·0	18·8	18·6	− 0·2	− 1·1
9	236·1	15·5	15·4	− 0·1	− 0·6

Nr. 1, 2, 9 Dissoziationsdrucke. Mittel: − 0·7

Hier wird die systematische Abweichung durch einen Wägefehler noch deutlicher als in Tabelle 7. Auch in dieser Versuchsreihe ist bei entsprechender Deutung der Unterschied zwischen $p_{ber.}$ und $p_{gem.}$ $< 0·1$ mm.

Dissoziationsdruckmessung.

Zu diesen Messungen wurde die Zusatzheizung (H) angebracht und so reguliert, dass die Temperatur der Spirale (S) immer 2 bis 3° höher als die der Quarzbirne war. So konnte die Kondensation von NH_4Cl in der Spirale mit Sicherheit vermieden werden. Die oberen 10 cm der Birne (Q) waren stets auf $\pm$ 0·1° konstant.

Nachdem die Quarzbirne 2 Stunden lang evakuiert und ausgeglüht war, wurde der Salmiak im Vakuum aus dem Substanzrohr nach oben sublimiert, um von vornherein alle Substanz an der kältesten Stelle, also im oberen Teil der Birne zu haben. Vor jeder Messung wurde die Temperatur $^1/_2$ bis 1 Stunde konstant gehalten. Gemessen wurde die Temperatur in der oberen Hälfte der Quarzbirne.

Tabelle 9. Einwage: etwa 0·3 g.

Nr.	$t°$ C	$T_{abs.}$	$p_{gem.}$	Nr.	$t°$ C	$T_{abs.}$	$p_{gem.}$
1	252·2	525·4	51·5	8	316·0	589·2	394·4
2	283·4	556·6	147·0	9	301·4	574·6	259·7
3	310·7	583·9	341·3	10	287·2	560·4	169·5
4	327·8	601·0	549·2	11	272·0	545·2	102·2
5	331·9	605·1	607·0	12	260·0	533·2	67·3
6	341·8	615·0	796·1	13	323·4	596·6	487·6
7	333·6	606·8	639·9				

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Innerhalb der Versuchsfehler sind die gefundenen Drucke in Übereinstimmung mit den für vollständige Dissoziation errechneten Werten. Ammoniumchlorid ist also in der Gasphase innerhalb des untersuchten Temperatur- bzw. Druckbereiches von 250 bis 390° C bzw. 16—820 mm Hg praktisch vollständig in seine Komponenten gespalten. Dies gilt für ungesättigte sowie gesättigte Dämpfe, wie die Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten auch in der Nähe der Kondensationspunkte zeigt.

Mit wachsendem Druck steigt die Genauigkeit der Aussagen, da der einen wesentlichen (bei kleinen Drucken sogar ausschlaggebenden) Teil der Gesamtfehler bildende Fehler der Druckmessung der absoluten Grösse nach konstant ist und deshalb bei grösserem Druck prozentisch weniger ins Gewicht fällt.

Die Dissoziationsdruckkurve (Tabelle 9) ergibt für die Sublimationstemperatur $t = 340·3°$ C und liefert für $\frac{1}{T}$ und log p Werte, die sehr gut einer linearen Funktion entsprechen. In das Kurvenbild für

$\frac{1}{T}$ gegen log p (Fig. 3) sind auch die durch SMITH und MENZIES dynamisch und von SMITH und CALVERT statisch bestimmten Werte eingetragen. Die dynamisch erhaltenen Werte stimmen im oberen, die statisch bestimmten im unteren Temperaturbereich mit unseren Messungen gut überein.

Die Abweichung der statisch bestimmten Werte bei höheren Temperaturen von den unsrigen (entsprechend maximal etwa 8% des Druckes) lassen sich wohl durch Reaktion der Dissoziationsprodukte mit der von ihnen benutzten Sperrflüssigkeit (geschmolzenes $AgCl + NH_4Cl$) erklären.

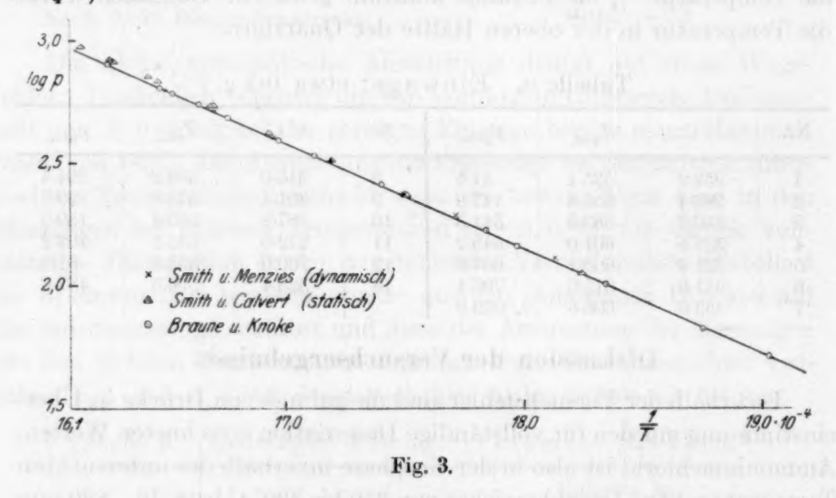


Fig. 3.

Aus unseren Versuchen berechnet sich die Verdampfungs- (bzw. Dissoziations-) Wärme zu 39·4 kgcal/Mol. (für $t = 320°$ C).

Mit Hilfe des NERNSTschen Wärmetheorems lässt sich ein oberer Grenzwert für die Wärmetönung der Reaktion

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl_{(\mathrm{Dampf})} + U$$

gewinnen. Bei 760 mm Gesamtdruck ist der Fehler einer Dissoziationsgradbestimmung so gut wie ausschliesslich durch den Fehler der Temperaturmessung gegeben, der maximal etwa 0·1% betragen kann. Im Salmiakdampf von 760 mm Druck kann also höchstens etwa 0·8 mm undissoziiertes NH_4Cl vorhanden sein. Also ist auch der Dampfdruck von undissoziiertem NH_4Cl über festem Salmiak (bei $T = 613·5°$ abs.) kleiner als 0·8 mm.

Die Näherungsgleichung des NERNSTschen Theorems liefert dann für die Verdampfungswärme des Salmiaks zu undissoziiertem NH_4Cl

$$\lambda > 4{\cdot}57\ T\ (3{\cdot}182 + 1{\cdot}75 \log T + 3)$$

$$\lambda > 30{\cdot}4 \text{ kgcal/Mol.},$$

wobei für die unbekannte chemische Konstante des NH_4Cl der eher zu niedrige Wert 3 eingesetzt ist. Die Differenz von λ gegen die oben aus der Dissoziationsdruckkurve ermittelte gesamte Verdampfungs- (bzw. Dissoziations-) Wärme ergibt den oberen Grenzwert für

$$U < 9 \text{ kgcal/Mol.}$$

Vermutlich ist aber U noch wesentlich kleiner. Denn die Verdampfungswärme der Alkalihalogenide ist rund $Q = 40$ kgcal/Mol. mit ganz geringen Schwankungen um diesen Wert. Wenn man annimmt dass aus Analogiegründen das zweifellos ebenfalls heteropolar gebaute Ammoniumchlorid einen ähnlichen Wert der Verdampfungswärme für den Vorgang

$$NH_4Cl_{(\text{Dampf})} = NH_4Cl_{(\text{fest})} + Q$$

besitzt wie die Alkalihalogenide, so folgt aus:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl_{(\text{fest})} + 39.4 \text{ kgcal/Mol.}$$

und

$$NH_4Cl_{(\text{Dampf})} = NH_4Cl_{(\text{fest})} + 40 \text{ kgcal/Mol.}$$

für

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl_{(\text{Dampf})} + U$$

als Dissoziationswärme ein Wert von der Grössenordnung Null.

Die Frage der Wärmetönung und des Dissoziationsgleichgewichtes ist von besonderem Interesse für das Problem des „trockenen“ Salmiakdampfes, das gerade, während unsere Versuche im Gange waren, durch eine Arbeit von A. SMITS[1]) von neuem aktuell geworden ist. Bekanntlich hat vor längerer Zeit BAKER[2]) gefunden, dass intensiv getrockneter Salmiak ohne Dissoziation verdampfe. JOHNSON[3]) hatte diese Angabe bestätigt und sogar für den „trockenen“ Salmiak einen zahlenmässig gleichen Dampfdruck wie für den gewöhnlichen konstatieren zu können geglaubt; ein Befund, an den von verschiedenen Seiten[4]) theoretische Erörterungen geknüpft wurden. Allerdings beruhte das Ergebnis JOHNSONS auf der Richtigkeit einer einzigen Titration

---

[1]) A. SMITS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 445. 1927. [2]) BAKER, J. Chem. Soc. London **65**, 611. 1894. **68**, 422. 1898. [3]) JOHNSON, Z. physikal. Chem. **61**, 458. 1908. **65**, 36. 1909. [4]) ABEGG, Z. physikal. Chem. **61**, 456. 1908; **62**, 607. 1908; **63**, 623. 1908. VAN LAAR, Z. physikal. Chem. **62**, 194. 1908. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. **65**, 97. 1909; **75**, 369. 1911; Z. anorgan. Chem. **103**, 207. 1918. SMITS und SCHEFFER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 826. 1923.

von 7·5 mg NH_4Cl; bei einem zweiten Versuch liess sich das Ausbleiben der Dissoziation beim Verdampfen intensiv getrockneten Salmiaks nicht reproduzieren.

In der oben bereits erwähnten Arbeit hat SMITS mit Hilfe eines „Densi-Tensimeters" die Dampfdrucke und Dichten über intensiv getrocknetem NH_4Cl in einem Arbeitsgang bestimmt und gefunden, dass die Dampfdrucke innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches kleiner waren als bei gewöhnlichem Salmiak und dass die Dichten im gleichen Temperaturgebiet einer mehr oder weniger vollständigen Molekülbildung (bei niedrigeren Temperaturen sogar einer teilweisen Polymerisation) entsprachen[1]).

Der Teil der Folgerungen, die SMITS hinsichtlich der Polymerisation zieht, beruht auf der Annahme, dass die durch A. SMITH ausgeführte Bestimmung des Dissoziationsgleichgewichts von gewöhnlichem NH_4Cl richtig ist, und kann daher nicht aufrecht erhalten werden.

Dass der Dampfdruck über intensiv getrocknetem NH_4Cl von gleicher Grössenordnung wie der Dissoziationsdruck über „gewöhnlichem" sein soll, scheint uns auch heute noch in thermodynamischer Hinsicht zu Schwierigkeiten zu führen, worauf näher einzugehen wohl zu weit führen würde, zumal die ganze Frage in experimenteller Richtung noch weiterer Klärung bedürftig erscheint.

Zusammenfassung.

Es wurden exakte Dampfdichtebestimmungen an Salmiakdampf ausgeführt und im Gegensatz zu den Resultaten von A. SMITH und Mitarbeitern innerhalb der sehr engen Fehlergrenzen unter alien — weitgehend variierten — Bedingungen vollständige Dissoziation gefunden.

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist eine kurze Mitteilung von W. H. RODEBUSH und J. C. MICHAELIS (The effect of intensive drying on the vapour pressure and vapour density of ammonium chloride, Proceed. Nat. Acad. Washington 14, 131. 1928) zu unserer Kenntnis gekommen; darin berichten die beiden Forscher, dass sie mit einer ähnlichen Apparatur wie SMITS trotz sorgfältigster Trocknung kein Ausbleiben der Dissoziation beobachten konnten. Für „feuchten" Salmiak geben sie an, vollständige Dissoziation beobachtet zu haben. Da kein Zahlenmaterial mitgeteilt wird, ist ein Urteil über den erreichten Genauigkeitsgrad noch nicht möglich.

Hannover, Physikal.-chem. Institut der Techn. Hochschule.

April 1928.

Systeme mit zurücklaufenden Schmelzlinien. I[1].

Von

A. Smits.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 28.)

Obwohl schon früher binäre Systeme mit zurücklaufenden Schmelzlinien entdeckt wurden, war diese Erscheinung in keinem einzigen Falle richtig gedeutet oder erklärt worden.

Das Studium des Systems Äther—Anthrachinon[2]) und des Systems Wasser—Natriumsulphat zeigte mir, dass es zwei Arten von zurücklaufenden Schmelzlinien gibt, welche ganz anderer Natur sind und es ist eben diese Tatsache, welche früher verwirrend wirkte.

Das System Wasser—Natriumsulphat war das erste von uns untersuchte System, in welchem sich beide Arten von zurücklaufenden Schmelzlinien vorfinden, deren eine Art zum erstenmal im System Äther—Anthrachinon entdeckt worden war. — Die Theorie der rücklaufenden Schmelzlinie ist von mir nur in den Versl. der Kon. Akad. sehr kurz behandelt, und niemals in einer Zeitschrift publiziert, so dass ich jetzt gezwungen bin, diese Theorie, ohne welche man die Erscheinung der rücklaufenden Schmelzlinien nicht verstehen kann, hier voranzuschicken und näher zu diskutieren. Dazu müssen wir von den Koexistenzgleichungen für zwei Phasengleichgewichte eines binären Systems von van der Waals ausgehen.

Für die Koexistenz $S \rightleftarrows L$ gilt:

$$V_{SL}\, dp = (x_S - x_L) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{PT} dx_L + \eta_{SL}\, dT \qquad (1)$$

und für die Koexistenz $G \rightleftarrows L$ gilt:

$$V_{GL}\, dp = (x_G - x_L) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{PT} dx_L + \eta_{GL}\, dT. \qquad (2)$$

---

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 25. Sept. 1909, S. 294. 27. Mai 1911, S. 57. [2]) Z. physikal. Chem. 51, 193. 1905; 52, 587. 1905; 67, 454. 1909; 76, 445. 1911.

V_{SL} ist die Volumverminderung und η_{SL} die Entropieverminderung, welche auftritt, wenn 1 Grammol der festen Phase in eine unendlich grosse Menge der koexistierenden Flüssigkeit gelöst wird.

V_{GL} und N_{GL} haben die hiermit übereinstimmende Bedeutung und was die Grösse $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{PT}$ betrifft, genügt es zu bemerken, dass diese Grösse für stabile Phasen positiv ist.

Es leuchtet ein, dass, wenn wir diese beiden Gleichungen kombinieren, wir eine Gleichung für die Dreiphasenkoexistenz $S + L + G$ bekommen.

Weil es sich für uns darum handelt, die Gleichung für die Schmelzlinie unter den Dampfdruck der an einer festen Phase gesättigten Lösung zu finden, eliminieren wir aus obenstehenden Gleichungen $\frac{dp}{dT}$. Wir erhalten dann:

$$\frac{x_S - x_L}{V_{SL}} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{PT} \frac{dx_L}{dT} + \frac{\eta_{SL}}{V_{SL}} = \frac{x_G - x_L}{V_{GL}} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{PT} \frac{dx_L}{dT} + \frac{\eta_{GL}}{V_{GL}}$$

oder

$$\frac{dx_L}{dT} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{PT}} \cdot \frac{\eta_{GL} V_{SL} - \eta_{SL} V_{GL}}{(x_S - x_L) V_{GL} - (x_G - x_L) V_{SL}}. \tag{3}$$

Schreiben wir schliesslich statt die Entropieabnahme die Wärmeentwicklung dividiert durch die absolute Temperatur, so bekommen wir die Gleichung, welche wir bei unseren weiteren Betrachtungen anwenden werden.

Weil wir diese Gleichung bis in das kritische Gebiet anzuwenden wünschen, ist es angemessen, statt V_{SL} und W_{SL} zu schreiben V_{sf} und W_{sf}; f bezieht sich dann auf die fluide Phase.

Die Gleichung ist dann

$$T \frac{dx_L}{dT} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{PT}} \cdot \frac{W_{GL} \cdot V_{sf} - W_{sf} \cdot V_{GL}}{(x_S - x_L) V_{GL} - (x_G - x_L) V_{sf}}. \tag{4}$$

Was das Zeichen der Grössen V_{sf} und W_{sf} anbelangt, sei auf folgende Beziehung hingewiesen[1])

$$W_{sf} = \left[p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_f}\right)_{Tx}\right] V_{sf} + (\varepsilon_{sf})_V \cdots \tag{5}$$

[1]) Siehe Lehrbuch der Thermostatik, VAN DER WAALS-KOHNSTAMM 1927, II, S. 95.

$(\varepsilon_{sf})_V$ bedeutet den Energieverlust, welcher eintritt, wenn 1 Grammmol der festen Phase in eine unendlich grosse Menge der koexistierenden Flüssigkeit sich löst, während das Volum konstant bleibt. — Diese Grösse ist im allgemeinen negativ, d. h. bei dem hier genannten Prozess findet nicht ein Energieverlust, sondern eine Energiezunahme statt und weiter ist zu bemerken, dass der negative Wert dieser Grösse im allgemeinen so gross ist, dass das erste Glied des zweiten Teils, welches meistens negativ aber auch positiv sein kann, stark übertrifft, so dass W_{sf} meistens negativ ist. — Doch dieses ist nicht immer der Fall. Erstens kann bei der Lösung der festen Phase eine exotherme chemische Reaktion stattfinden, wodurch die Energie bei konstantem Volum nicht zu-, sondern abnimmt, so dass $(\varepsilon_{sf})_V$ positiv ist, und dann ist es möglich, dass dieser positive Wert den negativen Wert des ersten Gliedes übertrifft und W_{sf} dadurch positiv wird.

Weil es sich hier um eine exotherme Reaktion handelt, wird das Dissoziationsgleichgewicht der Verbindung in der Richtung der Dissoziationsprodukte verschoben werden, durch welchen Umstand $(\varepsilon_{sf})_V$ weniger stark positiv und schliesslich negativ werden kann. — Demzufolge wird W_{sf} bei Temperaturerhöhung durch Null gehen, um später negativ zu werden.

Wir sehen also, dass, wenn der Lösungsprozess mit der Bildung einer exothermen chemischen Verbindung verbunden ist, es möglich ist, dass W_{sf} positiv ist und bei Temperaturerhöhung einen Zeichenwechsel erfährt.

Nun folgt aber aus den Betrachtungen von van der Waals[1]), dass aus dem Verlauf der Isopiesten $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_P$ hergeleitet werden kann, dass die Kurve $V_{sf} = 0$ in der Nähe des kritischen Endpunkts $\{(L = G) + S\}$ ausserhalb der konodalen Kurve tritt. Weil nun ausserhalb des geometrischen Orts, $V_{sf} = 0$, diese Grösse negativ ist, während sie innerhalb dieses Orts einen positiven Wert hat, bis die Kurve $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ erreicht ist, wo der Wert von V_{sf} bis zu ∞ ansteigt, um innerhalb des geometrischen Orts $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ wieder negativ zu werden, so sehen wir, dass in der Nähe des genannten kritischen Endpunktes die Grösse V_{sf} in dem stabilen Gebiet grosse positive Werte erhalten kann, während sie unterhalb dieses Gebiets, wo sie V_{SL} geschrieben werden

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 31. Okt. 1903, S. 439. 28. Nov. 1903, S. 606.

kann, immer eine sehr kleine Grösse ist, welche im allgemeinen negativ ist. Betrachten wir jetzt wieder die Gleichung (5), so sehen wir, dass es in der Nähe des kritischen Endpunktes einen ganz besonderen Umstand gibt, durch welchen ein Zeichenwechsel von W_{sf} auftritt.

Dadurch, dass V_{sf} dort von negativ durch Null nach immer grösseren positiven Werten ansteigt, wird jetzt das erste Glied des zweiten Teils von Gleichung (5) das zweite Glied übertreffen und W_{sf} wird ebenfalls von negativ durch Null gehen und positiv werden.

Dieser letzte Zeichenwechsel von W_{sf} ist also an die kritische Umgebung gebunden, während der zuerst besprochene Zeichenwechsel auftreten kann, wenn der Lösungsprozess mit der Bildung einer exothermen Verbindung verknüpft ist.

Diese Überlegung lässt unter dem binären System Wasser—Salz die Möglichkeit des Auftretens einer Schmelzlinie höchst eigentümlicher Gestalt erwarten, nämlich einer Schmelzlinie, welche in der $T \cdot X$-Projektion eine vertikale oder selbst zwei vertikale und eine horizontale Berührungslinie hat.

Um dieses einzusehen, genügt folgende Überlegung.

Gesetzt, wir haben ein binäres System Wasser—Salz und in diesem System tritt das feste Hydrat, Salz $\cdot\, x\, H_2O$, auf und im Eutektikum, unter dem Dampfdruck, bei der Temperatur t_1, koexistieren Eis—Dampf — gesättigte Lösung und das feste Hydrat. Wenden wir jetzt unsere Gleichung (4) auf die Schmelzlinie des Hydrats S_H an, so ist zu bemerken, dass die Grössen V_{sf} und W_{sf}, für welche wir hier V_{SL} und W_{SL} setzen können, negativ sind; dagegen sind W_{GL} und V_{GL} positiv und weiter ist

$$\overset{-}{W}_{sf} \cdot \overset{+}{V}_{GL} > \overset{+}{W}_{GL} \cdot \overset{-}{V}_{sf},$$

weil V_{sf} hier eine kleine Grösse ist gegenüber V_{GL}.

Der Zähler wird also positiv sein.

In dem Nenner ist $x_G - x_L$ negativ, aber ungeachtet dessen ist der Nenner positiv, weil $x_S - x_L$ positiv, und V_{GL} gross positiv ist.

Und weil, wie schon gesagt, $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{PT}$ im stabilen Gebiet immer positiv ist, bekommen wir

$$T \frac{dx_L}{dT} = \text{positiv}.$$

Die Schmelzkurve des Hydrats hat also den gewöhnlichen Verlauf genommen, d. h. die Konzentration der am Salz gesättigten Lö-

sung nimmt mit der Temperatur zu, wie in Fig. 1 durch die Kurve LL_1 auch angegeben worden ist. Jetzt wollen wir annehmen, dass bei der Temperatur t_2 eine Transformation auftritt, weil das Hydrat in Anhydrid übergeht. Wir bekommen dann wieder ein nonvariantes Vierphasengleichgewicht zwischen Dampf G_1, Lösung L_1, Hydrat S_H und Anhydrid S_0, und bei höheren Temperaturen bekommen wir dann wieder Dreiphasengleichgewichte zwischen Dampf, Flüssigkeit und Anhydrid, d. h. in dem Punkt L_1 wird dann die Schmelzlinie für Anhydrid stabil anfangen. Wir sehen, dass bei der Temperatur t_2 das Hydrat und das Anhydrid mit derselben Lösung L_1 und demselben Dampf G_1 koexistieren. Der Punkt L_1 ist also nicht nur ein Punkt der Schmelzkurve des Hydrats, sondern auch ein Punkt der Schmelzkurve von dem Anhydrid. Bei der Temperatur t_2 bezieht sich die Grösse W_{sf} für Hydrat und Anhydrid auf verschiedene feste Stoffe, aber auf derselben Lösung.

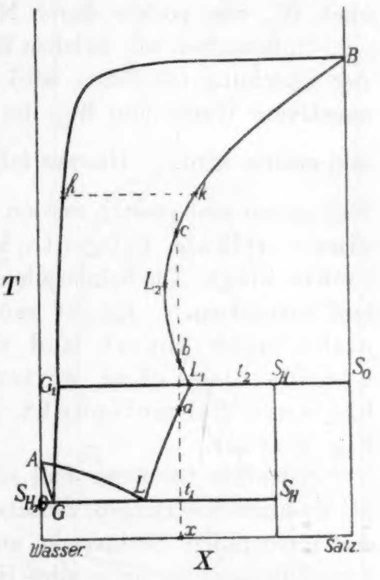


Fig. 1.

Nun liegt es auf der Hand anzunehmen, dass die Lösung, welche mit dem festen Hydrat koexistiert, hydratierte Moleküle enthalten wird und deshalb lässt sich erwarten, dass die Grösse W_{sf}, für das Anhydrid, in gewissen Fällen stark von der Grösse W_{sf}, für das Hydrat, wird abweichen können. — Setzen wir nämlich einen Augenblick voraus, dass das Hydrat viel Wasser enthält und dass das gelöste Salz auch stark hydratiert ist, so wird beim Lösen des Anhydrids bei der Temperatur t_2 in einer unendlich grossen Menge der Lösung L_1 eine ziemlich starke chemische Reaktion auftreten, welche im allgemeinen exotherm sein wird.

Während also bei der Temperatur t_2 die Grösse W_{sf} für das Hydrat negativ ist, kann diese Grösse für das Anhydrid also positiv sein. In diesem Fall wird der Zähler unserer Gleichung (4) negativ, während der Nenner positiv bleibt, so dass dann $T\dfrac{dx_L}{dT}$ negativ ist. In dem Punkt

L_1 fängt dann die stabile Schmelzlinie des Anhydrids zurücklaufend an, wie in Fig. 1 durch die Linie L_1L_2 angegeben ist.

Nun liegt die Vermutung nahe, dass, weil die Hydratierung des Salzes in der Lösung bei Temperaturerhöhung abnehmen wird, der Verlauf der Schmelzlinie des Anhydrids bei höherer Temperatur wieder eine Änderung erfahren können wird.

Nimmt nämlich die Hydratierung bei Temperaturerhöhung ab, so wird ε_{sf} von der Gleichung (5) immer kleiner positiv werden, dann durch Null gehen und schliesslich negativ werden. Infolgedessen wird auch W_{sf} von positiv durch Null gehen und negativ werden.

Untersuchen wir, welchen Einfluss dieses Verhalten auf den Zähler der Gleichung (4) haben wird, so sehen wir, dass bei wachsendem negativem Werte von W_{sf} der Zähler von negativ durch Null geht und positiv wird. — Hieraus folgt, dass auch $T\frac{dx_L}{dT}$ von negativ durch Null gehen und positiv werden wird, d. h. dass die Schmelzlinie eine vertikale Tangente bekommt und sich wieder nach rechts biegt. Die Schmelzlinie hat dann wieder einen normalen Verlauf bekommen. — Es ist möglich, dass dieser Verlauf sich nicht mehr ändert und dass die Schmelzlinie des Anhydrids also, ohne weitere Komplikationen, ihren Weg bis zum Schmelzpunkt B verfolgt, wie unsere $T \cdot X$ Fig. 1 zeigt.

Jedenfalls ist dieser Fall schon ein sehr merkwürdiger, weil hier bei Zusammensetzungen, zwischen L_1 und L_2 gelegen, die Erscheinung der retrograden Erstarrung auftritt. Bei einer Zusammensetzung x zum Beispiel ist bei a alles Hydrat gelöst, bei b erscheint das Anhydrid; die Menge dieser festen Phase nimmt bei Temperaturerhöhung erst zu, nachher wieder ab und in c ist alles Anhydrid wieder gelöst. — Dieser mögliche Fall ist aber noch nicht der meistinteressante.

Bei dem Studium des Systems Äther—Anthrachinon fand ich, dass bei einer Temperatur, nicht weit oberhalb der kritischen Temperatur des Äthers, die Schmelzlinie einen sogenannten kritischen Endpunkt erreicht, in dem die Schmelzlinie kontinu in die Dampflinie übergeht. Ich habe damals gezeigt, dass dieses dadurch verursacht wird, dass die kritische Kurve der Dreiphasenstreife für $S_{\text{Anthrachinon}} + L + G$ begegnet.

Diese Begegnung findet zweimal statt, so dass die PX-Projektion schematisch gezeichnet folgende ist (Fig. 2):

K_1K_2 ist die kritische Kurve und wo diese dem Dreiphasenstreif für $G + L + S$ begegnet, gehen die Flüssigkeitslinie und Dampflinie kontinuierlich ineinander über, welches zweimal, nämlich in p und in q stattfindet. In diesem Fall ist ein Teil der Schmelzlinie zurücklaufend, nämlich von L_1 bis p. Hier nähern wir uns aber dem kritischen Gebiet, so dass die Ursache des Zurücklaufens hier in der Grösse V_{sf} der Gleichung (5) liegt.

Nun sehen wir, dass man ein besonders interessantes Verhalten finden würde, wenn sich eine Kombination von Fig. 1 und 2 realisieren liesse. — Das heisst, wenn z. B. ein System

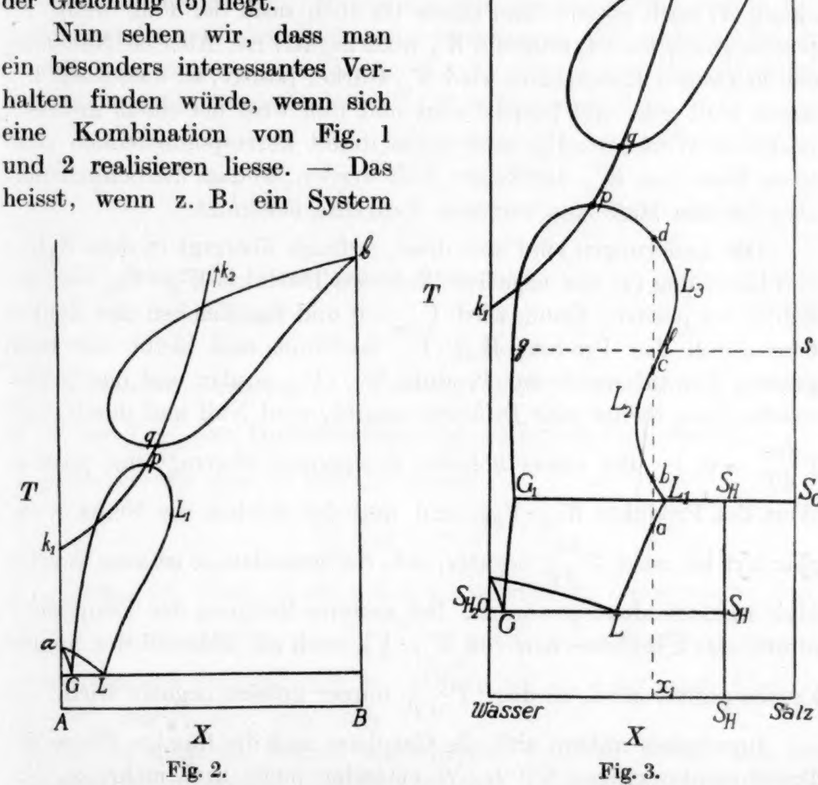


Fig. 2. Fig. 3.

Wasser—Salz bei niedrigen Temperaturen sich verhielt wie in dem unteren Teil der Fig. 1 bis zu der Temperaturlinie, welche durch hk angegeben ist, doch bei höheren Temperaturen wie das System Äther—Anthachinon, welches in Fig. 2 verzeichnet worden ist. Dann würde man ein Verhalten finden, welches in Fig. 3 schematisch angegeben ist.

Betrachten wir diesen merkwürdigen Fall und fangen wir bei der Koexistenz g, l, s an, wo V_{sf} und W_{sf} negativ sind, so ist zu bedenken, dass, wenn sich die kritische Kurve der Dreiphasenstreife nähert, wie schon gesagt, die Grösse V_{sf} durch Null geht und immer grösser positiv wird, so dass auch W_{sf} durch Null geht und danach immer grössere positive Werte bekommt.

Gleichung (5) zeigt, dass, wenn $V_{sf} = 0$, die Grösse W_{sf} noch negativ ist. Auf diesen Augenblick sind Zähler und Nenner von Gleichung (4) noch positiv, und dieses ist auch noch der Fall, wenn V_{sf} positiv geworden ist, während W_{sf} noch negativ ist. Aber bei Näherung des kritischen Endpunktes wird V_{sf} stärker positiv, so dass auch W_{sf} durch Null geht und positiv wird und nun wird bei einem gewissen positiven Wert von V_{sf} und einem damit korrespondierenden positiven Wert von W_{sf} der Zähler Null werden, so dass die Schmelzlinie zum zweiten Male eine vertikale Tangente bekommt.

Die Änderungen sind also diese, anfangs überragt in dem Zähler von Gleichung (4) der negative Wert des Produkts $W_{sf} \cdot V_{GL}$ und der Zähler ist positiv. Dann wird $V_{sf} = 0$ und das Zeichen des Zählers wird durch das Produkt $W_{GL} \cdot V_{sf}$ bestimmt und bleibt also noch positiv. Darauf wurde das Produkt $W_{sf} \cdot V_{GL}$ positiv und der Zähler, welcher nun wieder eine Differenz angibt, wird Null und damit wird $T\frac{dx_L}{dT} = 0$. — Bei etwas höherer Temperatur überragt der positive Wert des Produkts $W_{sf} \cdot V_{GL}$, und weil das Zeichen des Nenners ungeändert ist, wird $T\frac{dx_L}{dT}$ negativ, d. h. die Schmelzlinie ist zum zweiten Male zurücklaufend geworden. Bei weiterer Steigung der Temperatur nimmt das Überherrschen von $W_{sf} \cdot V_{GL}$ noch zu, während der Nenner kleiner positiv wird, so dass $T\frac{dx_L}{dT}$ immer grösser negativ wird.

Inzwischen nähern sich die Gasphase und die flüssige Phase der Dreiphasenkoexistenz $G + L + S$ einander mehr und mehr, $x_G - x_L$ wird immer kleiner und damit auch V_{GL} und W_{GL} und schliesslich ist der kritische Endpunkt erreicht, wo

$$\frac{W_{GL}}{x_G - x_L} = 0; \quad \frac{V_{GL}}{x_G - x_L} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{PT} = 0,$$

so dass

$$T\frac{dx_L}{dT} = -\infty.$$

Dieses bedeutet, dass, wenn der kritische Endpunkt erreicht ist, die Schmelzlinie kontinuierlich in die Dampflinie übergeht und dass die Schmelzlinie dort eine horizontale Tangente bekommt. — Der erste Teil der Schmelzlinie würde also in diesem Fall die äusserst interessante Gestalt annehmen, welche in Fig. 3 angegeben ist, er würde nämlich zwei vertikale und eine horizontale Berührungslinie enthalten.

Ehe ich näher darauf eingehe, will ich auch den anderen Teil der Schmelzlinie besprechen. Dazu muss ich zuerst auf eine andere Besonderheit des kritischen Endpunkts p hinweisen. Wie ich schon früher zeigte, kann man aus den Gleichungen (1) und (2) auch die Gleichung für die Dreiphasenlinie herleiten[1]). Man bekommt dann

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{SLG} = \frac{W_{GL} - \dfrac{x_G - x_L}{x_S - x_L} W_{SL}}{V_{GL} - \dfrac{x_G - x_L}{x_S - x_L} V_{SL}}. \qquad (6)$$

Wie gesagt, ist im kritischen Endpunkt

$$\frac{W_{GL}}{x_G - x_L} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{V_{GL}}{x_G - x_L} = 0,$$

und führen wir dieses in die Gleichung (6) ein, so bekommen wir den Wert für $T\dfrac{dp}{dT}$ der Dreiphasenlinie im kritischen Endpunkt p.

Machen wir das, so bekommen wir

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{SLG} = \frac{W_{sf}}{V_{sf}}.$$

Wenn, wie noch immer gefunden worden ist, der kritische Endpunkt p dort auftritt, wo $T\left(\dfrac{dp}{dT}\right)_{SLG}$ positiv ist, während wir wissen, dass in diesem Punkte auch V_{sf} positiv ist, so folgt auch hieraus, dass W_{sf} dort positiv sein muss.

Es ist nützlich, hierauf hinzuweisen, weil der zweite Teil der Schmelzlinie mit einem zweiten kritischen Endpunkt q anfängt und dieser kritische Endpunkt wird meistens auf dem Teil der Dreiphasenlinie auftreten, wo $T\left(\dfrac{dp}{dT}\right)_{SLG}$ negativ ist. In diesem Fall wird also, weil auch in diesem kritischen Endpunkt V_{sf} positiv ist, W_{sf} auch negativ sein, weil der positive Wert von V_{sf} nicht ausreicht,

[1]) Z. physikal. Chem. 78, 708. 1912.

um auch W_{sf} positiv zu machen. Während der zweite Teil der Schmelzlinie in q horizontal anfängt und dort $T\frac{dx_L}{dT} = \infty$, findet man für etwas höhere Temperaturen $T\frac{dx_L}{dT}$ = positiv und ein Zeichenwechsel tritt nicht mehr auf.

Oberhalb des zweiten kritischen Endpunkts zeigt die Schmelzlinie also den gewöhnlichen Verlauf.

Die Linie, welche jetzt zurücklaufend ist, ist die Dampflinie, welche unterhalb des ersten kritischen Endpunkts den gewöhnlichen Verlauf zeigte. Die Rollen wechseln also, aber darauf will ich hier nicht weiter eingehen[1]).

Wir wollen uns lieber noch einen Augenblick dem ersten Teil der Schmelzkurve zuwenden. Das eigentümliche des Falles tritt jetzt am deutlichsten hervor, wenn wir voraussetzen, dass wir von der Zusammensetzung x_1 ausgehen und diese in einem Cailletet-Rohr bei verschiedenen Temperaturen und bei sehr kleiner Dampfmenge studieren. — Wir sehen dann, dass, nachdem das feste Hydrat in a vollkommen gelöst ist, das feste Anhydrid in b auftritt, in c wieder verschwindet und in d wieder auftritt und dass, wenn die Temperatur des ersten kritischen Endpunkts erreicht ist, die Lösung und der Dampf, welche mit festem Anhydrid koexistieren, identisch werden.

Mit dem Ziel, Beispiele für die hier als möglich abgeleiteten Fälle zu finden, wurde schon vor vielen Jahren von mir und meinen Schülern mit dem Studium einiger Systeme Wasser—Salz angefangen. — Dieses Studium, das nach vielen Unterbrechungen immer fortgesetzt worden ist, hat bei drei Systemen interessante Resultate gegeben, welche in der nächsten Abhandlung zur Besprechung gelangen werden. Zwei dieser Untersuchungen sind eben abgeschlossen. Die Resultate einer Untersuchung wurden schon früher publiziert. Es sei hier schliesslich noch darauf hingewiesen, dass dieses Studium fortgesetzt wird, weil vermehrte Kenntnis der Systeme Wasser—Salz, wenn sie nämlich zu dem Typus Äther—Anthrachinon gehören, nicht nur vom physikalisch-chemischen, sondern auch vom petrographischen Standpunkte aus sehr erwünscht ist.

---

[1]) Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **22**, 136. 1911.

Amsterdam, Laboratorium f. allgem. u. anorgan. Chemie d. Universität.

23. Januar 1928.

Systeme mit zurücklaufenden Schmelzlinien. II.

Das System Wasser—Natrium-Selenat.

Von

A. Smits und W. M. Mazee.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 28.)

Aus den Untersuchungen von Funk[1]), betreffend die Löslichkeit von Natrium-Selenat in Wasser folgt, wie untenstehende Tabelle zeigt, dass in diesem System die Transformation

$$\text{Festes } Na_2SeO_4 \,.\, 10\,H_2O \rightleftarrows \text{Festes } Na_2SeO_4 + L$$

auftritt, und dass bei der Temperatur dieser Transformation die normal verlaufende Schmelzlinie des Hydrats von einer zurücklaufenden Schmelzlinie des Anhydrids geschnitten wird. — Es schien also der Mühe wert, dieses System weiter zu untersuchen.

Tabelle 1.

Temperatur in Grad	Konzentration der gesättigten Lösungen in Molproz. Na_2SeO_4	
0	1·24	Bodenkörper $Na_2SeO_4 \,.\, 10\,H_2O$
10	2·32	
20	3·98	
30	6·95	
30·3	7·45	Transformations-gleichgewicht
40	7·26	Bodenkörper Na_2SeO_4
50	7·06	
60	6·90	
70	6·74	
80	6·58	
90	6·48	
100	6·43	

Die Bestimmungen von Funk gingen nur bis zu 100°, und so müsste also die Schmelzlinie weiter verfolgt werden. Ab 70° wurde nun von uns mittels der Röhrchenmethode, welche anfangs auch zum Teil bei den Untersuchungen des Systems Äther—Anthrachinon angewandt wurde, die Schmelzlinie des Anhydrids möglichst genau bestimmt.

---

[1]) Funk, Ber. 33, 3697. 1901.

Wie bekannt, besteht diese Methode darin, dass man ein zugeschmolzenes Röhrchen (aus Jena-Verbrennungsglas) mit abgewogenen Mengen Wasser und Salz in einem Bad bei sehr langsam steigender bzw. sinkender Temperatur mechanisch schütteln lässt und dann die Temperatur beobachtet, wobei die letzten Spuren des Salzes verschwinden. — Diese Methode ist sehr genau auszuführen, und wenn man dafür Sorge trägt, dass die Füllung so gewählt ist, dass das Dampfvolum in dem Momente des Verschwindens des festen Stoffes sehr klein ist, so wird die gefundene Sättigungskonzentration die richtige sein.

Es war zu erwarten, wie in der vorangehenden Publikation gezeigt worden ist, dass die zurücklaufende Schmelzlinie sich bei höheren Temperaturen wieder nach rechts umbiegen würde, aber ganz unsicher war es, ob die Schmelzkurve sich danach vielleicht wieder nach links umbiegt und einen kritischen Endpunkt erreicht, oder einfach rechtslaufend bleibt, um in dem Tripelpunkt von Na_2SeO_4 zu enden.

Die experimentelle Schwierigkeit, welcher man hier begegnet, ist diese, dass, wenn ein kritischer Endpunkt auftritt, dieser etwas oberhalb des kritischen Punktes des Wassers liegen wird, also etwas oberhalb 365° und 200 Atm. — Es gibt nur wenige Glasröhren, welche diese Kombination von Temperatur und Druck aushalten können, so dass man von vornherein weiss, dass nur ausnahmsweise der Versuch gelingen wird, und dabei wird, wenn man nicht das richtige Glas gebraucht, dieses stark von dem Wasser angegriffen werden. — Unsere Röhrchen von Jena-Verbrennungsglas wurden nur sehr schwach angegriffen.

Die Resultate waren folgende:

Tabelle 2.

Temperatur in Grad	Konzentration der gesättigen Lösungen in Molproz. Na_2SeO_4
76	6·7
86	6·5
107	6·4
232	6·4
262	6·5
269	6·6
274	6·7
333	7·6
372	8·3
⋮	⋮
777	100 Tripelpunkt

Wir sehen aus dieser Tabelle, dass die Schmelzkurve des Anhydrids, welche zurücklaufend anfängt, tatsächlich zwischen 107° und 232° (wahrscheinlich bei ungefähr 170°) eine vertikale Tangente bekommt und dann rechtslaufend wird. Wir haben die Schmelzkurve bis zu 372° verfolgen können, was vollkommen genügt, um feststellen zu können, ob hier ein kritischer Endpunkt auftritt. In diesem Punkte müssen die Gasphase und die Flüssigkeitsphase identisch werden, und weil das Salz Na_2SeO_4 in der Umgebung des kritischen Punktes des Wassers nur äusserst wenig flüchtig ist, wird die Dampfphase bei dem Auftreten der kritischen Erscheinung nur eine äusserst kleine Menge des Salzes erhalten können. — Wenn also hier ein kritischer Endpunkt auftritt, ist zu erwarten, dass die Konzentration der kritischen gesättigten Lösung sehr gering sein wird, d. h. die Schmelzlinie wird in diesem Falle praktisch bis zur de Achse des Wassers zurücklaufen, und die Temperatur des kritischen Endpunktes wird nur sehr wenig oberhalb des kritischen Punktes des Wassers liegen können.

Wir fanden nun bei dem System $H_2O—Na_2SeO_4$, dass ab ± 170 bis zu 8° oberhalb des kritischen Punktes des Wassers die Löslichkeit noch immer mit der Temperatur zunimmt, aus welchem Umstand mit Sicherheit die Folgerung gezogen werden kann, dass in dem hier untersuchten System keine kritischen Endpunkte auftreten. Dennoch ist das System wichtig, weil es einen Typus repräsentiert, von welchem noch niemals mit Sicherheit ein Beispiel gefunden worden ist.

Tragen wir die gesamten Resultate in eine $T \cdot X$-Projektion ein, so bekommen wir Fig. 1.

Die Dampflinie fällt natürlich, wie in Fig. 1a angegeben ist, grösstenteils praktisch mit der H_2O-Achse zusammen.

Die Temperatur des Transformationsgleichgewichts wurde von uns bei 30·3° gefunden, während Funk ± 32° angibt, und für das eutektische Gleichgewicht wurde —2·8° gefunden.

Dieses System ist interessant, weil es deutlich die Erscheinung der retrograden Erstarrung zeigt. So wurde z. B. bei einer Zusammensetzung von 6·4 Molproz. Na_2SeO_4 konstatiert, dass die ungesättigte Lösung bei 107° gesättigt wurde, dass oberhalb dieser Temperatur sich Na_2SeO_4 Anhydrid absetzte, welche Ausscheidung bis 170° zunahm. Bei höherer Temperatur nahm die Quantität des festen Stoffes wieder ab und bei 232° war alles wieder gelöst.

Dieselbe Erscheinung wurde noch deutlicher beobachtet bei den Zusammensetzungen 6·5 und 6·7 Molproz. Na_2SeO_4. Bei der letzten

Zusammensetzung lagen die Temperaturen des Auftretens und des Verschwindens des festen Stoffes am meisten auseinander, sie betrugen 76° und 274°, und die maximal ausgeschiedene Menge des festen Na_2SeO_4 war hier natürlich auch am grössten.

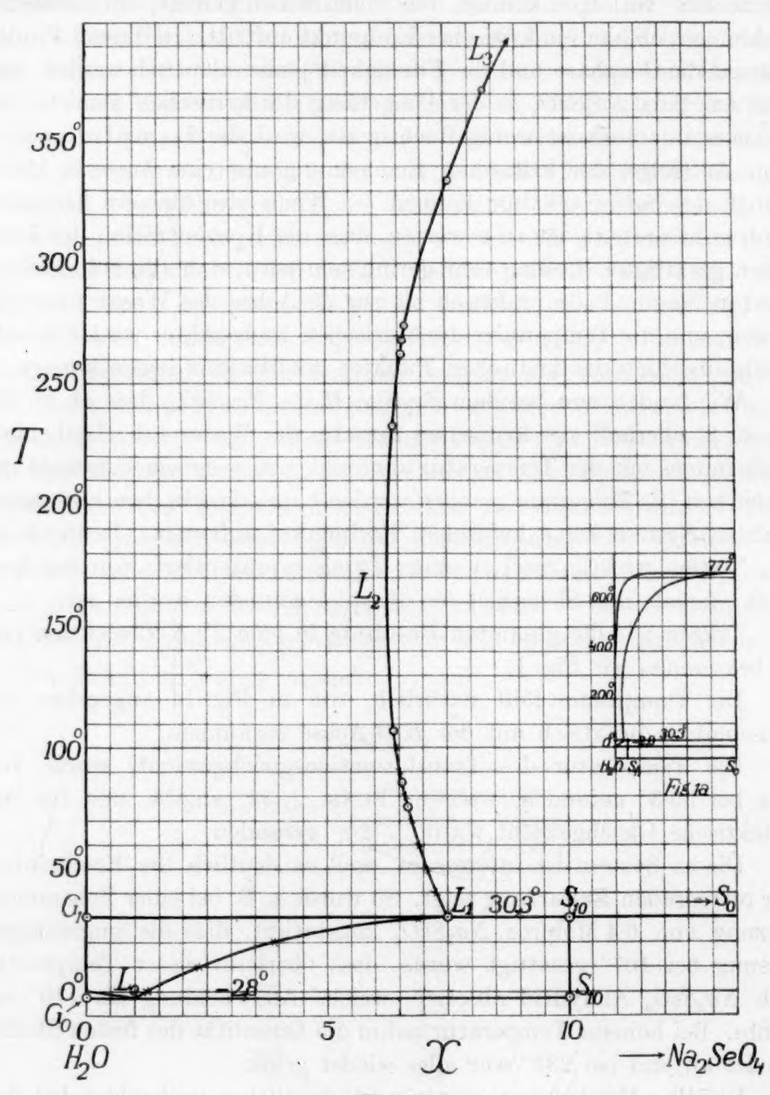


Fig. 1.

Das System Wasser—Natriumsulfat.

Schon publiziert von A. SMITS und J. P. WUITE.

Sehr viel näher sind wir unserem Ziel gekommen mit dem System Wasser—Natriumsulfat[1]). Es tritt hier auch ein stabiles Hydrat, $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$, mit einem Transformationsgleichgewicht bei 32·4° auf, wo das Hydrat Wasser abspaltet und das Anhydrid gebildet wird.

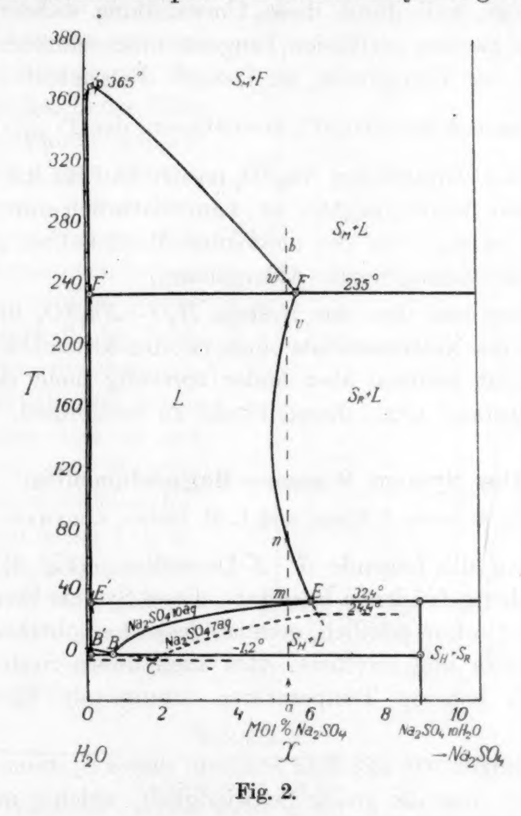


Fig. 2.

Wie Fig. 2[2]) zeigt, tritt dann oberhalb 32·4° eine anfangs zurücklaufende Schmelzlinie des rhombischen Anhydrids auf, welche bei etwa 120° eine vertikale Tangente bekommt und dann wieder rechtslaufend

[1]) A. SMITS, Inaug.-Vortrag, 9. Dez. 1907. A. SMITS und J. P. WUITE, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 25. Sept. 1909, S. 294. J. P. WUITE, Z. physikal. Chem. **86**, 349. 1913. [2]) In dieser Figur sind die Dampflinien, welche in der früheren Darstellung nicht verzeichnet wurden, weil sie mit der H_2O-Achse zusammenfallen, zum besseren Verständnis schematisch angegeben.

wird. Bei Temperaturen oberhalb 235° bekommen wir wieder eine zurücklaufende Schmelzkurve, welche in der Tat in einen kritischen Endpunkt p hinaus läuft, aber diese Schmelzkurve bezieht sich leider nicht auf die rhombische, sondern auf die monokline Modifikation des Na_2SO_4. Die Umwandlung bei 235° des rhombischen in das monokline Na_2SO_4 hat den vollständigen Verlauf, welchen wir zu finden hofften, gestört, weil durch diese Umwandlung wahrscheinlich das Stück mit der zweiten vertikalen Tangente ausgeschnitten worden ist. Dass aber bei der Temperatur, wo Dampf—Flüssigkeit—rhombisches Na_2SO_4 und monoklines Na_2SO_4 koexistieren, der $T\frac{dx_L}{dT}$-Wert für die Schmelzlinie des rhombischen Na_2SO_4 positiv und für die Schmelzlinie des monoklinen Na_2SO_4 negativ ist, kann natürlich nur in dem kleineren Wert von $(\varepsilon_{sf})_v$ für die monokline Modifikation gelegen sein. (Siehe auch die vorangehende Abhandlung.)

Es leuchtet ein, dass das System $H_2O—Na_2SO_4$ unterhalb des Tripelpunktes des Natriumsulfats einen zweiten kritischen Endpunkt q zeigen wird, wir besitzen aber leider vorläufig nicht das Material, welches uns instand setzt, diesen Punkt zu bestimmen.

Das System Wasser—Magnesiumsulfat.

Von A. Smits J. Rinse und L. H. Louwe Kooymans.

Wenn man die folgende $T \cdot X$-Darstellung (Fig. 3) betrachtet, welche die früher gefundenen Resultate, dieses System betreffend, darstellt[1]), so wird sofort deutlich, erstens, dass diese oberhalb 70° nicht richtig sein kann und zweitens, dass auch dieses System bei dem Studium nach höheren Temperaturen interessante Resultate verspricht.

Deshalb fingen wir mit dem Studium dieses Systems an und bemerkten sofort, dass die grosse Schwierigkeit, welcher man hier begegnet, in der langsamen Einstellung des Gleichgewichts liegt, welche Beschwerde unterhalb 100° durch die grosse Viskosität der gesättigten Lösungen noch vergrössert wird.

[1]) de Coppet, Ann. Chim. Phys. (4) **25**, 532. 1872. Cottrell, Berl. Ber. 1901, S. 1035. Guthrie, Philos. Mag. **5**, 1. 366. Loewel, Ann. Chim. Phys. (3) **43**, 413. 1855. v. d. Heide, Z. physikal. Chem. **12**, 418. 1893. van 't Hoff, Berl. Ber. 1901, S. 1035. Etard, Ann. Chim. Phys. (7) **2**, 551. 1894. C. r. **106**, 740. Mulder, Bydragen tot de geschiedenis von scheikundig geoonden water. 1864.

Bei Anwendung der gewöhnlichen Schüttelmethode mittels Flaschen haben wir denn auch jede Sättigungskonzentration erst nach 2 oder 3 Tagen Schütteln genau bestimmen können, und wenn wir bei Temperaturen oberhalb 100° die Röhrchenmethode anwendeten, mussten wir, um sichere reproduzierbare Resultate zu erhalten, das Bad äusserst langsam in Temperatur steigen bzw. sinken lassen, nämlich in der Nähe des erwarteten Schmelzpunkts nicht mehr als 1° pro Stunde. Das ist die Ursache, warum diese Untersuchungen sehr viel Zeit in Anspruch genommen haben.

Wir fingen unsere Untersuchunge[illegible] der Temperatur an, [illegible] früheren Angaben fehlerhaft sein mussten. Wir fingen also an mit der Schmelzlinie des Hydrats $MgSO_4 . 6H_2O$ und erhielten folgende Resultate (siehe Tab. 3).

Es wird sich herausstellen, dass die oberhalb 70° bestimmten Punkte auf der metastabilen Verlängerung der Schmelzlinie des $MgSO_4 . 6H_2O$ liegen.

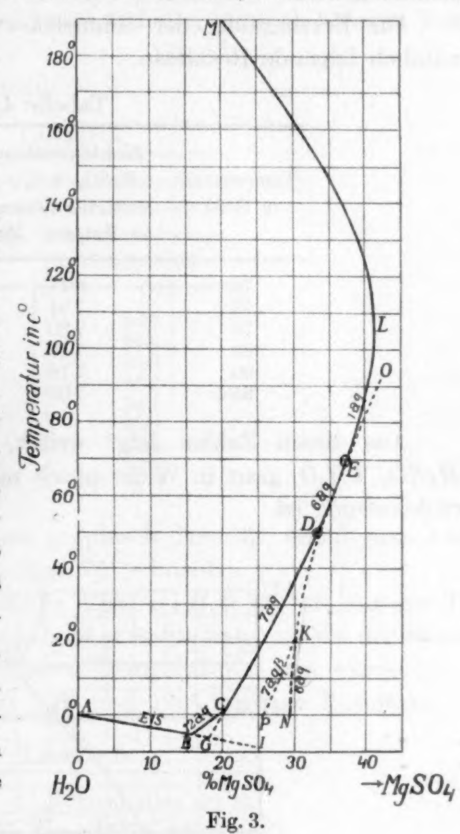


Fig. 3.

Tabelle 3.

Temperatur in Grad	Konzentration der bezüglich $MgSO_4 . 6H_2O$ gesättigten Lösungen in Molproz. $MgSO_4$	Bemerkungen
60·3	7·45	Röhrchenmethode
67·4	7·81	
72·0	8·19	
72·4	8·21	Flaschenmethode
79·0	8·72	
85·3	9·30	Röhrchenmethode
85·7	9·36	
88·6	9·65	

Es wurde nämlich gefunden, dass die Schmelzkurve für $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ bei etwa 70° durch die Schmelzkurve von $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ geschnitten wird.

Die Bestimmung der Schmelzkurve von $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ lieferte nämlich folgende Resultate:

Tabelle 4.

Temperatur in Grad	Konzentration an $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ gesättigten Lösungen in Molproz. $MgSO_4$	Bemerkungen
70	8·11	Flaschenmethode
73	7·94	
76	7·80	
80	7·50	
90	7·16	
95·4	7·09	

Aus diesen Zahlen folgt weiter, dass die Schmelzkurve von $MgSO_4 \cdot 1H_2O$, ganz in Widerspruch mit Fig. 3, von 70° an eine zurücklaufende ist.

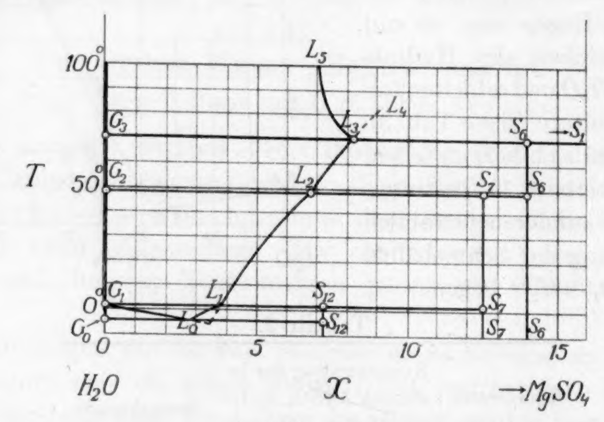


Fig. 4.

Tragen wir jetzt unsere Resultate in eine $T \cdot X$-Projektion (Fig. 4) ein, so bekommen wir die Kurven L_2L_4 und L_3L_5, welche einander in L_3 schneiden bei einer Temperatur von etwa 70° und einer Zusammensetzung von ungefähr 8·0 Molproz. $MgSO_4$, so dass dort ein Vierphasengleichgewicht zwischen Dampf—Flüssigkeit—$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ auftritt.

Es ist nicht uninteressant, hier noch mitzuteilen, dass mittels Viskositätsmessungen an einer bei 70° gesättigten Lösung leicht gezeigt werden konnte, dass, im Fall die stabilen Gleichgewichte eingestellt sind, die Viskosität sowohl nach tieferen, als nach höheren Temperaturen abnimmt.

Die Resultate waren folgende:

Tabelle 5.

Temperatur in Grad	Ausflusszeit der gesättigten stabilen Lösung in Sekunden
62·5	53·4
64·9	54·4
68·0	55·3
70·0	56·2
78·5	54·1
82·0	53·2
85·0	52·9
89·0	52·2
94·0	51·3

Wenn man diese Resultate graphisch darstellt, erhält man auch zwei Linien, die einander bei etwa 70° schneiden.

Die Schmelzlinie des Hydrats $MgSO_4 . 1\,H_2O$ ist, wie aus der Tabelle 4 folgt, eine zurücklaufende, und es fragte sich nun, wie der weitere Verlauf dieser Kurve nach höheren Temperaturen sein würde.

Etard[1]) erhielt zwischen 130° und 190° folgende Resultate:

Tabelle 6.

Temperatur in Grad	Konzentration der an $MgSO_4 . 1\,H_2O$ gesättigten Lösungen in Molproz. $MgSO_4$
130	10·7
145	8·4
164	5·8
188	3·7

Obwohl diese Bestimmungen von Etard nicht eine grosse Genauigkeit beanspruchen, schien doch der Schluss, dass die Löslichkeit auch in diesem Temperaturtrajekt mit steigender Temperatur abnimmt, gerechtfertigt, und weil die Konzentration der gesättigten

[1]) Etard, Ann. Chim. Phys. (7) **2**, 503. 1894. C. r. **106**, 740.

Lösung bei 188° schon sehr gering ist, war es sehr wahrscheinlich, dass diese Schmelzlinie einen kritischen Endpunkt erreichen würde.

Weil diese Frage das Hauptproblem bildete, haben wir, ehe wir unsere Löslichkeitsbestimmungen oberhalb 100° fortsetzten, uns bemüht, diese Frage zu beantworten. Mit einer Lösung von 0·18 Molproz. $MgSO_4$ gelang es uns bei richtiger Füllung des Röhrchens zu beobachten, dass diese Lösung unter fortwährendem Schütteln bei langsamer Erhitzung in einem doppelwandigen Asbestluftbad, bei etwa 351°, Salz absetzte und dass bei etwa 365° die gesättigte Lösung die kritische Erscheinung zeigte. — Dieser Versuch, welcher noch einige Male mit demselben Resultat wiederholt wurde, sagte uns also, dass die Schmelzlinie des Hydrats $MgSO_4 . 1 H_2O$ stabil oder metastabil einen kritischen Endpunkt p erreicht und das System $H_2O—MgSO_4$ zu dem Typus Äther—Anthrachinon gehört. Hier ist also vielleicht zum erstenmal der Fall gefunden worden, dass in dem kritischen Endpunkt p die koexistierende feste Phase ein Hydrat ist.

Nach dieser Feststellung bemühten wir uns, die Schmelzlinie von 100° bis zum kritischen Endpunkt 365° zu verfolgen, und während dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von ROBSON[1]), welche Bestimmungen der Schmelzlinie von $MgSO_4 . 1 H_2O$ von 75° bis zu 238° enthielt. Er setzte seine Versuche also 50° weiter fort als ETARD, blieb aber noch 127° von dem kritischen Endpunkt entfernt und sagt auch nichts über den vermutlich weiteren Verlauf dieser eigentümlichen Schmelzkurve.

Die Resultate ROBSONS sind in folgender Tabelle 7 wiedergegeben.

Wenn wir die vier ersten Resultate ROBSONS mit den unsrigen in Tabelle 4 vergleichen, so sehen wir, dass ROBSON bis 100° etwas grössere Sättigungskonzentrationen fand. — Vergleichen wir aber seine Resultate mit denjenigen von ETARD in Tabelle 6, so sieht man, dass ROBSON zwischen 130° und 188° sehr viel kleinere Sättigungskonzentrationen beobachtete, nämlich die Hälfte bis zu einem Zehntel der Werte von ETARD.

Hieraus lässt sich schliessen, dass entweder ETARD nicht die Einstellung der Gleichgewichte abgewartet hat, oder dass seine Resultate sich auf eine metastabile Schmelzlinie beziehen, welche Frage mit der Bestimmung der stabilen Schmelzkurve jetzt Gegenstand einer Untersuchung in diesem Laboratorium ist.

[1]) ROBSON, J. Amer. Chem. Soc. 49, 2772. 1927.

Tabelle 7.

Temperatur in Grad	Konzentration der an $MgSO_4 . 1 H_2O$ gesättigten Lösungen in Molproz. $MgSO_4$ [1]	Temperatur in Grad	Konzentration der an $MgSO_4 . 1 H_2O$ gesättigten Lösungen in Molproz. $MgSO_4$
75	7·9	173	1·1
85	7·6	174	1·1
95	7·2	176	0·9
100	7·0	179	0·8
126	5·6	184	0·6
130	5·3	188	0·5
150	3·5	195	0·3
154	2·9	203	0·3
161	2·2	214	0·2
163	2·0	226	0·2
165	1·8	237	0·1
170	1·3	238	0·1

Weil dieses Studium auf Grund der hier obwaltenden Schwierigkeiten noch ziemlich lange dauern wird, wollen wir, weil der Typus jedenfalls feststeht, die Differenzen unterhalb 100° vorläufig ruhen lassen und die Resultate Robsons von 100° bis zu 238° vorläufig als richtig annehmen, wobei dann Fig. 5 entsteht.

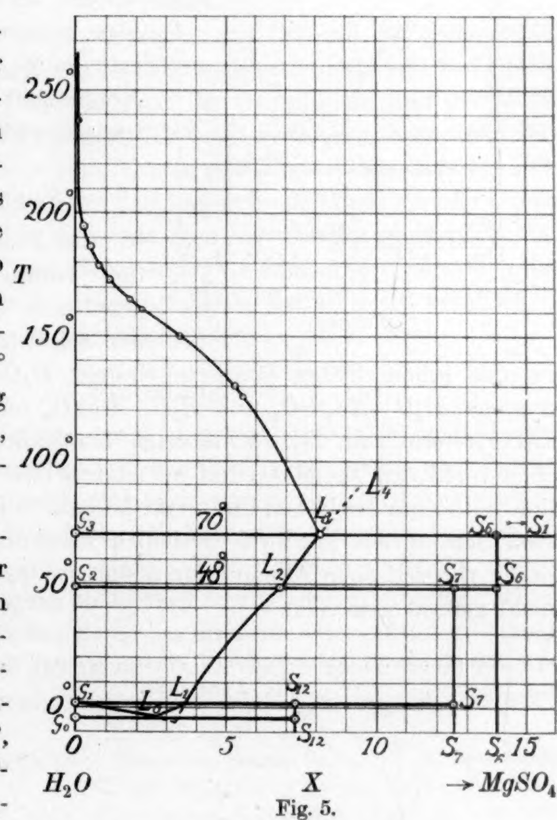


Fig. 5.

Wenn wir nun weiter auf Grund unserer Feststellung bezüglich des kritischen Endpunktes die Schmelzkurve bis zu dem kritischen Endpunkt 365°, sehr nahe der H_2O-Achse entlang, verlän-

[1] Die Resultate Robsons sind von uns auf Molprozent umgerechnet worden.

gern, welches einigermassen schematisch in Fig. 6 ausgeführt worden ist, und wir tragen dann auch wieder die Dampflinien schematisch ein, so erhalten wir ein Bild, das sehr gut die eigentümliche Lage der stabilen Schmelzfigur angibt, d. h. nur den ersten unteren Teil, denn der zweite obere Teil, welcher mit dem kritischen Endpunkt q anfängt, ist, weil uns das erforderliche Röhrenmaterial fehlt, vorläufig nicht zu bestimmen.

Fig. 6.

Schliesslich wollen wir hier noch mitteilen, dass noch verschiedene andere Systeme, welche vermutlich auch zu dem Typus Äther—Anthrachinon gehören, von uns untersucht worden sind. Wir erhielten dabei aber keine reproduzierbaren Resultate, weil der höchstschmelzende Komponent bei höheren Temperaturen zerstört wurde.

Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit der in der vorangehenden Abhandlung gegebenen Theorie der rücklaufenden Schmelzlinie und im Anschluss an das schon früher studierte System $H_2O—Na_2SO_4$ würden die Systeme $H_2O—Na_2SeO_4$ und $H_2O—MgSO_4$ untersucht, von welchen das erste eine zum Teil rücklaufende kontinuierliche Schmelzlinie mit einer vertikalen Tangente, und das letztere eine rücklaufende Schmelzlinie mit einem kritischen Endpunkt besitzt. — Eine Schmelzlinie unter dem Dampfdruck mit zwei vertikalen Tangenten, welche Möglichkeit in der theoretischen Abhandlung diskutiert wurde, ist bis heute noch nicht gefunden worden.

Amsterdam, Laboratorium f. allgem. u. anorgan. Chemie.
17. April 1928.

Bromphosgen. I.

Der thermische Zerfall. Eine Wandreaktion erster Ordnung.

Von

Sam Lenher[1]) und Hans-Joachim Schumacher.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 4. 28.)

Übersicht.

Es werden orientierende Versuche mit CO und Br_2 gemacht im Dunkeln und im im Licht, um die Bildungsgeschwindigkeit von $COBr_2$ aus den Komponenten und die Lage des thermischen und des Lichtgleichgewichts kennen zu lernen. Es wird weiter der thermische Zerfall des $COBr_2$ in Natriumglas, Quarz und Borosilicatgefässen untersucht und die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Grösse der Oberfläche, von der Konzentration der Reaktionsprodukte und von Fremdgasen und der Temperaturkoeffizient der Reaktion bestimmt. Es ergibt sich, dass der thermische Zerfall des Bromphosgens eine Wandreaktion der ersten Ordnung ist.

Einleitung.

Es waren zwei Gründe, die uns veranlassten, das Bromphosgen zu untersuchen. Einmal war es das Chlorphosgen, das von BODENSTEIN und seinen Schülern[2]) eingehend untersucht worden ist und für dessen Bildung man trotzdem noch keine Theorie gefunden hat, die alle Tatsachen befriedigend erklärt. Wir glaubten vielleicht aus der Kinetik des Bromphosgens einen Weg zu finden, um dort Klarheit zu schaffen, zumal sich ja das Brom bei manchen Gasreaktionen weniger kompliziert verhält als das Chlor. Dann aber bestand auch die Möglichkeit, dass das Bromphosgen monomolekular zerfiel, und dies würde

---

[1]) FELLOW vom International Education Board, Paris. [2]) BODENSTEIN und PLAUT, Z. physikal. Chem. **110**, 400. 1924. BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. **130** (COHEN-Festband), 422. 1927. SCHUMACHER, Z. physikal. Chem. **129**, 243. 1927. BODENSTEIN und ONODA, Z. physikal. Chem. **131**, 153. 1927.

natürlich von grösstem Interesse sein, da man ja noch keine homogene monomolekulare Gasreaktion eines so einfachen Stoffs kennt.

Über das Bromphosgen ist wenig bekannt[1]). Über die Darstelstellung gibt es eine Arbeit von A. v. Bartal[2]). Über die Kinetik ist so gut wie nichts bekannt. Es gibt eine kurze Notiz von Bonhoeffer[3]) und eine holländische Dissertation von Reerink[4]). Wir werden bei der Diskussion unserer Resultate noch eingehender auf diese Arbeiten zu sprechen kommen, doch können wir jetzt schon erwähnen, dass sie beide im Gegensatz zu unseren Resultaten stehen.

Die Vorversuche.

Um über die Lage des Gleichgewichts, die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen, und die Lichtempfindlichkeit etwas zu erfahren, waren einige orientierende Versuche zu machen. Borosilicatröhren von etwa 20 mm Durchmesser und einer Länge von etwa 90 mm und beiderseitigem Capillarenansatz wurden mit Brom und Kohlenoxyd gefüllt und dann bei verschiedenen Temperaturen verschieden lange Zeit erhitzt und belichtet.

Das Füllen der Reaktionsröhren geschah auf folgende Weise: Reines Kohlenoxyd (Bombenkohlenoxyd der Badischen Anilin- und Sodafabrik) ging durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure und dann durch eine mit Brom gefüllte Spiralwaschflasche. Letztere stand in einem Glas mit Wasser von 18° C, um zu verhindern, dass sich das Brom später in den Röhren kondensierte. Das Gasgemisch strömte dann durch die Reaktionsröhren und gelangte von hier durch einen Bromabsorber in einen Bunsenbrenner. Die einzelnen Reaktionsgefässe waren hintereinander geschaltet und untereinander verschmolzen, wie überhaupt die ganze Apparatur miteinander verblasen war. Die Gase strömten etwa 30 Stunden durch die Gefässe, dann wurde der Gasstrom abgestellt und die einzelnen Reaktionsröhren abgeschmolzen. Der Inhalt der Gefässe wurde, nachdem sie erhitzt bzw. belichtet waren, analysiert. Zu dem Zwecke wurde die eine Capillare unter Jodkaliumlösung abgebrochen, so dass die Lösung in das Innere drang. Das

[1]) Wir werden in kurzem an einer anderen Stelle über die Darstellung und seine physikalischen Daten berichten. [2]) A. v. Bartal, Liebigs Ann. **345**, 334. 1906 und A. v. Bartal, Inaug.-Diss. „A Carbonylbromidol", Budapest 1905. [3]) Bonhoeffer, Z. Physik **13**, 94. 1923. [4]) E. A. Reerink, Diss., Leiden 1924. „Over Gasreacties". Reerinks Arbeit erhielten wir allerdings erst gegen Ende unserer Arbeit durch die freundliche Vermittlung von Herrn Dr. J. A. Christiansen.

Brom löste sich dann unter Jodabscheidung, während das gebildete Bromphosgen hydrolisiert wurde in Bromwasserstoff und Kohlensäure nach der Gleichung $COBr_2 + H_2O = CO_2 + 2HBr$. Das Brom wurde durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit $^1/_{10}$ norm. Thiosulfat, die Bromwasserstoffsäure nach Wegkochen der Kohlensäure mit $^1/_{100}$ norm. Barytlösung bestimmt. Das Volumen der Röhren wurde durch Auswägen mit Wasser bestimmt.

Folgende Tabelle gibt die Resultate wieder.

Tabelle 1.

Nr.	T	t	L, D	$^1/_{10}$ norm. NaS_2O_3	$^1/_{100}$ norm. $Ba(OH)_2$	Umsatz in Prozent	Vol.
1	20	sofort nach der Füllung analysiert		4·5	1·0	2·1	24·3
6	55	1	D	3·0	1·5	4·7	16·2
7	55	5	D	4·5	1·0	2·1	25·1
8	100	18	D	4·5	1·0	2·1	24·7
16	20	148	D	4·6	3·4	9·2	24·8
2	30	1	L	4·1	1·0	2·3	24·0
3	30	18	L	4·2	5·0	10·6	24·3
4	30	18	L	4·6	4·8	9·4	24·7
9	30	20	L	4·7	4·4	8·5	25·1
13	30	65	L	4·2	5·1	10·8	24·1
14	30	65	L	4·7	4·0	7·8	26·4
15	30	136	L	4·4	5·5	11·1	25·3

Es bedeuten hierbei: Nr. die Nummern des Gefässes, T die Temperatur in Celsiusgraden, t die Zeit in Stunden, D dunkel, L Licht, $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$. die Anzahl cm³ $^1/_{10}$ norm. Thiosulfatlösung, $^1/_{100}$ norm. $Ba(OH)_2$, die Anzahl cm³ $^1/_{100}$ norm. Barytlösung, Vol. das Volumen der Gefässe. Unter L ist das Licht einer 500 Watt-Osram-Nitralampe zu verstehen, die bei 220 Volt brannte. Das Licht wurde durch eine 6 mm starke Bleiglasplatte filtriert, so dass nur Licht mit einer Wellenlänge $> 405\ \mu\mu$ für die Reaktion in Frage kam. Die Lampe war etwa 12 cm von den Reaktionsgefässen entfernt.

Besprechung der Resultate.

Aus den Versuchen im Dunkeln geht hervor, dass bis zu 100° die Bildungsgeschwindigkeit von Bromphosgen aus Kohlenoxyd und Brom sehr klein ist oder aber dass das Gleichgewicht schon bei diesen Temperaturen ganz auf Seiten der Zersetzung liegt. Aus den Lichtversuchen folgt, dass das Lichtgleichgewicht unter den angegebenen Konzentrationsstrahlungs- und Temperaturverhältnissen bei ungefähr 12%, be-

rechnet auf das zugesetzte Brom, liegt. Denn der Umsatz hat sich, wie aus der Tabelle hervorgeht, nach einer Belichtungszeit von 18 Stunden bis zur Zeit von 136 Stunden nicht mehr wesentlich geändert. Hieraus kann man nun wieder auf das Dunkelgleichgewicht schliessen. Da bei unseren Lichtversuchen das kurzwellige Licht abgeblendet war, und das sichtbare von dem etwa gebildeten, farblosen Bromphosgen nicht absorbiert wird, so kommt also für die Zersetzung des schon gebildeten Bromphosgens nur die durch Brom sensibilisierte Reaktion in Frage, die nach Bonhoeffer[1]) nur mit geringer Quantenausbeute vonstatten geht. Über die Bildungsreaktion im Licht ist noch nichts bekannt, doch sind Versuche hierüber im Gange. Auf jeden Fall muss man aus den obigen Versuchen schliessen, dass das Dunkelgleichgewicht bei etwa 200 mm Br_2 und 560 mm CO bei Zimmertemperatur bereits unterhalb 12% liegt.

Die Versuche über den thermischen Zerfall des Bromphosgens.

Aus den Versuchen folgt also, dass man die thermische Bildung des Bromphosgens nicht messen kann. Bei Zimmertemperatur ist die Geschwindigkeit zu klein, bei höheren Temperaturen liegt das Gleichgewicht zu ungünstig. Wir untersuchten infolgedessen den Zerfall.

Die Apparatur.

Schon bei der Darstellung des Bromphosgens hatten wir bemerkt, dass der Zerfall von Bromphosgendampf durch Verunreinigungen, besonders Fett, äusserst stark katalysiert wird. Die Apparatur musste also so gebaut werden, dass die Reaktionsteilnehmer nicht mit derartigen Stoffen in Berührung kamen, gefettete Hähne besonders durften nicht verwendet werden. Wir benutzten deshalb Messingmembranventile, die sich schon bei den Versuchen über Chlorphosgen als geeignet erwiesen hatten. Bei unseren Untersuchungen bewährten sich diese ebenfalls, obwohl wir bei hoher Temperatur und mit beträchtlichen Brommengen ununterbrochen während mehrerer Wochen arbeiteten. Man muss allerdings vermeiden, dass sich Brom im Ventil kondensiert und Feuchtigkeit zutritt.

Für unsere Versuche diente ein Reaktionsgefäss (R) aus Borosilicatglas (siehe Zeichnung). Es war eine Röhre von etwa 42 mm

[1]) Bonhoeffer, loc. cit.

Durchmesser und 120 mm Länge. Es hatte an einem Ende einen 40 mm langen Fortsatz von 15 mm lichter Weite, am anderen Ende war eine Einmillimetercapillare angeschmolzen. Diese Capillare führte durch ein T-Stück zu einem BODENSTEINschen Quarzspiralmanometer M und zu dem Messingmembranventil V_1. Die Zuleitungen zu M und V_1 waren capillar und so kurz wie möglich gehalten, um einen kleinen schädlichen Raum zu bekommen. Er betrug einschliesslich der Manometerspirale 2·5 cm³. Der durch ihn bedingte Fehler war wegen der Grösse des Reaktionsgefässes (Volumen 176·5 cm³) also sehr klein und konnte bei den Messungen vernachlässigt werden. Das Mano-

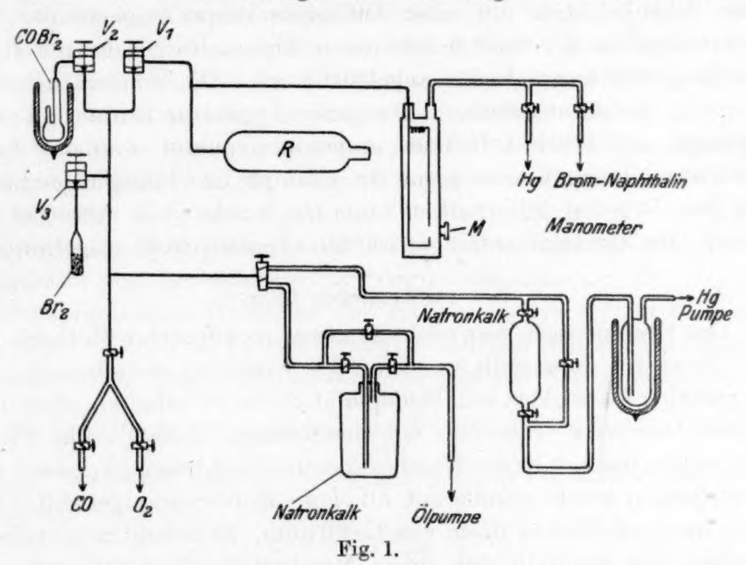


Fig. 1.

meter stand mit dem Reaktionsgefäss durch einen Glasquarzschliff in Verbindung, der von aussen mit weissem Siegellack gedichtet war. Auf die gleiche Weise wurden die Metallglasschliffe, durch die die Ventile mit den Glasteilen der Apparatur verbunden waren, gedichtet. Das Ventil V_1 war durch ein System von Capillaren mit den Messingmembranventilen V_2 und V_3 und der Leitung L verbunden. Das Ventil V_2 bildete den Verschluss des Vorratsgefässes von Bromphosgen, das Ventil V_3 schloss das Gefäss mit Brom ab. Die Leitung L führte zu den Gasometern mit Sauerstoff und Kohlenoxyd und zu den Pumpenleitungen nebst Bromabsorber. Die Reaktionsgefässe und sämtliche Glas- und Quarzteile waren mit frischer heisser Chromschwefelsäure

gereinigt und mit destilliertem Wasser gewaschen worden. Beim Glasblasen wurde stets durch ein mit Watte und Calciumoxyd gefülltes Rohr geblasen, um zu verhindern, dass Feuchtigkeit und Staubteile in die Leitungen eindrangen. Das Quarzmanometer M war zur Kompensation mit einem Bromnaphthalin- und einem Quecksilbermanometer verbunden, so dass man also mittlere und grössere Drucke bequem ablesen konnte. Das Quarzmanometer war sehr genau und empfindlich (3·3 mm im Mikroskop entsprachen 1 mm *Hg*), so dass die Fehler der Druckbestimmungen lediglich Ablesefehler der Manometer waren. Bei Benutzung des Bromnaphthalinmanometers wurde dessen freier Schenkel stets mit einer Diffusionspumpe ausgepumpt. Das Reaktionsgefäss R befand sich in einem Thermostaten, der mit Hartparaffin gefüllt war und mit Gas geheizt wurde. Die Temperatur wurde auf $\pm\ ^1/_4°$ konstant gehalten. Die ganze Apparatur konnte mit einer Ölpumpe und einer Diffusionspumpe ausgepumpt werden. Beide waren durch Bromabsorber gegen Bromdämpfe und Phosgen geschützt. Erst bei Drucken unterhalb 0·2 mm *Hg* wurde ohne Absorber gepumpt. Die Quecksilberdämpfe wurden ebenfalls stets ausgefroren.

Die verwendeten Gase.

Das Bromphosgen war nach der etwas modifizierten Methode von A. v. BARTAL[1]) dargestellt worden. Wir hatten es als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Siedepunkt 62 bis 65° erhalten. Es wurde in einem kleineren Glasgefäss mit einem langen Ansatz (siehe Fig. 1) aufbewahrt, das mit einem Membranventil verschlossen (V_2) war. Das Bromphosgen wurde ständig mit Alkohol—Kohlensäure gekühlt. Das Brom war analytisches Brom von Kahlbaum. Es befand sich in einem Glasrohr, das ebenfalls mit einem Membranventil verschlossen war und wurde mit Eis gekühlt, um das Ventil zu schützen.

Kohlenoxyd und Sauerstoff wurden Bomben entnommen, durch Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure geleitet und in Schwefelsäuregasometern aufgefangen.

Die Versuche.

Vorversuche hatten gezeigt, dass Wasserdampf die Reaktion wesentlich beeinflusst. Infolgedessen wurde jedesmal, wenn ein neues Reaktionsgefäss benutzt wurde, dieses zunächst 1 Tag bei 200° mit der Diffusionspumpe ausgepumpt, dann wurden ungefähr 20 bis 25 mm

[1]) A. v. BARTAL, loc. cit.

Hg Bromphosgen eingelassen und 1 Tag bei tiefer Temperatur stehen gelassen und dann abermals einige Stunden bei 200° gepumpt. Durch das Zugeben von Bromphosgen sollte das an den Wänden absorbierte und durch Pumpen noch nicht entfernte Wasser vernichtet werden.

Die Versuche wurden stets so ausgeführt, dass zunächst der Thermostat auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde, dann wurde die Kältemischung vom Bromphosgengefäss entfernt, dieses auf annähernd Zimmertemperatur gebracht und das Reaktionsgefäss bis zu dem gewünschten Druck gefüllt. Die Füllungszeit wurde notiert, da sie zur Berechnung der Phosgenkonzentration nötig war. Die Zusatzgase wurden stets zuletzt zugegeben.

Vorversuche hatten ergeben, dass das Bromphosgen bis 180° praktisch beständig ist, dass der Zerfall dagegen zwischen 200° und 230° schnell genug vonstatten geht, um bequem gemessen werden zu können. Die Versuche wurden infolgedessen bei 215° und 231° C ausgeführt. Es ergab sich, dass die Reaktion streng monomolekular verläuft, wie die folgenden Versuche zeigen. Es bedeuten hierbei: *P* total den Gesamtdruck, $COBr_2$ die Anzahl Millimeter Quecksilber oder Bromnaphthalin von Bromphosgen bei Beginn der Messung, CO, O_2, Br_2 die entsprechenden Werte für das Kohlenoxyd, den Sauerstoff und das Brom. Sämtliche Druckmessungen beziehen sich auf Manometerablesungen bei Zimmertemperatur. Δt gibt die Zeit in Minuten an, $\frac{dx}{dt}$ die Reaktionsgeschwindigkeit und k die Konstante von „Punkt zu Punkt" berechnet nach der integrierten Form für Reaktionen erster Ordnung.

$$k = \frac{2 \cdot 303}{t} \log \cdot \frac{C_1}{C_2}$$

k_m ist der Mittelwert der Konstanten.

Wir müssen hier eine kurze Bemerkung über die Bestimmung des Anfangsdrucks von Bromphosgen machen. Während des Füllens, das einige Minuten dauert, zerfällt immer ein Teil des Bromphosgens. Aus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und der Füllzeit lässt sich der Anfangsdruck nicht ohne weiteres extrapolieren. Dies geht nur, wenn die Reaktion selbst sehr langsam geht, denn dann macht die Korrektur nicht viel aus. Geht die Reaktion jedoch sehr schnell, dies gilt besonders für einige spätere Versuche, dann kann man nicht mehr so rechnen. Wir haben den Anfangsdruck in diesen Fällen rechnerisch ermittelt, unter der Annahme, dass die Reaktion monomolekular verläuft.

Aus Versuch 16 folgt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Kohlenoxyddruck ist, aus Versuch 13 und 14, welche die gleiche Konstante ergeben, obwohl die Anfangsdrucke verschieden sind, dass beide bei der Reaktion sich bildenden Gase, Brom und Kohlenoxyd, keinen Einfluss auf diese haben. Versuch 17 zeigt, dass indifferente Gase (Sauerstoff) ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit

Versuch 15. Borosilikatgefäss.
$T = 215°$, P total $= 208·0$ mm Bromnaphthalin,
$COBr_2 = 184·0$ mm, $CO = 12·0$ mm, $Br_2 = 12·0$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
208	—	—	—
228·9	15	1·4	7·85
247·2	14½	1·2	8·19
263·8	15	1·1	8·11
281·8	21	0·86	7·20
298·4	20	0·83	8·10
319·4	35	0·60	7·22
335·2	33½	0·47	7·29
351·4	45½	0·36	7·33
364·8	59	0·23	6·72

Mittel: 7·52

Versuch 16. Borosilikatgefäss.
$T = 215°$, P total $= 590·8$ mm Bromnaphthalin,
$COBr_2 = 182·0$ mm, $CO = 396·8$ mm, $Br_2 = 12·0$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
590·8	—	—	—
602·3	6½	1·9	(10·2)
618·8	12½	1·35	8·15
638·4	18	1·10	7·82
656·6	18	0·0	8·10
672·3	21	0·79	6·95
691·2	25	0·76	8·33
708·2	30	0·57	7·80
722·2	36	0·39	6·81
739·1	55	0·37	7·40
749·7	60	0·17	6·30

Mittel: 7·52

Versuch 17. Borosilicatgefäss. $T = 215°$, P total $= 590·5$ mm Bromnaphthalin, $COBr_2 = 185·9$ mm, $CO = 10·7$ mm, $Br_2 = 10·7$ mm, $O_2 = 385·2$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
590·5	—	—	—
601·2	6	1·8	(9·93)
613·3	10	1·21	7·15
628.6	15	1·02	6·70
656·3	18	0·98	7·15
672·1	18½	0·85	7·15
688·4	22½	0·73	6·93
702.8	23	0·62	6·93
715·7	25	0·52	6·70
728	27½	0·45	6·93
739·2	33½	0·33	6·93
749·3	38	0·27	6·35
759·7	57	0·18	5·8

Mittel: 6·90

Versuch 13. Borosilicatglas.
$T = 231°$, P total $= 62·0$ mm Hg,
$COBr_2 = 45·0$ mm, $CO = 8·5$ mm,
$Br_2 = 8·5$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
62·0	—	—	—
64·8	3½	0·9	19·3
67·7	4½	0·7	17·8
70·9	4½	0·7	18·9
74·0	5	0·62	18·0
80·5	12	0·54	18·6
84·0	7	0·50	20·2
90·0	15	0·41	20·3
93·4	10	0·34	22·3
96·0	11	0·24	19·3
98·1	13	0·16	16·3
100·2	15½	0·14	17·4
102·1	22½	0·085	14·6
104·0	45	0·042	—
		Mittel:	18·6

Versuch 14. Borosilicatglas.
$T = 231°$, P total $= 230·0$ mm
Bromnaphthalin,
$COBr_2 = 184·0$ mm, $CO = 23·0$ mm,
$Br_2 = 23·0$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
550·0	—	—	—
566·5	5	2·60	18·7
583·5	6½	2·34	16·5
599·9	7	2·24	16·6
616·7	7½	1·90	15·8
633·1	8½	1·67	17·8
649·8	10	1·67	18·1
667·9	14	1·30	17·4
685·8	16	1·12	19·8
699·2	18	0·75	18·1
713·5	26	0·55	20·4
731·7	97	0·19	19·6
		Mittel:	18·2

unbeeinflusst lassen. Ausserdem stimmen die Konstanten (die nach der Gleichung für solche erster Ordnung berechnet sind) bei demselben und auch bei verschiedenen Versuchen gut überein. Hieraus geht klar hervor, dass wir es mit einer Reaktion der ersten Ordnung zu tun haben. Der Mittelwert der Konstanten aus Versuch 13 und 14 (231°) ist 18·4, der aus Versuch 15, 16, 17 (215°) beträgt 7·3. Hieraus berechnet sich der Temperaturkoeffizient für 10° zu

$$\sqrt[1·6]{\frac{18·4}{7·3}} = 1·78.$$

Es war nun noch die Frage zu entscheiden, ob die Reaktion eine homogene Gasreaktion oder aber eine Wandreaktion war. Um dies aufzuklären, wurden in das Reaktionsgefäss eine Anzahl Borosilicatröhren gegeben und nach Reinigung mit Chromsäure und Wasser und nach Beseitigung der Wasserhaut (siehe oben) eine Anzahl Versuche gemacht. Einer hiervon sei angegeben (Versuch 18).

Die Oberfläche des Borosilicatgefässes allein betrug 203 cm², die der Röhren (14 Stück von 100 mm Länge, 4 mm Innen-, 6 mm Aussendurchmesser und 7. Stück von 80 mm Länge) 637 cm², die Gesamtoberfläche betrug demnach bei dem Oberflächenversuch 840 cm². Die

Versuch 18. **Oberflächenversuch mit Borosilicatglas.**
$T = 215°$, P total $= 213{\cdot}8$ mm Bromnaphthalin, $COBr_2 = 185{\cdot}0$ mm, $CO = 14{\cdot}4$ mm, $Br_2 = 14{\cdot}4$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
213·8	—	—	—
234·3	5	4·1	23·5
254·0	4½	4·4	27·9
272·2	5	3·6	26·7
291·0	5½	3·2	29·2
309·1	6½	2·7	28·3
316·4	7	2·5	30·5
330·3	7½	1·9	28·3
343·6	9	1·6	28·8
356·4	11½	1·1	29·0
366·0	17½	0·6	22·1
372·2	25	0·25	—
		Mittel:	27·4

Durchschnittskonstanten bei den Versuchen mit und ohne Oberfläche verhalten sich wie $7{\cdot}3 : 27{\cdot}4 = 0{\cdot}267$, während sich ihre Oberflächen wie $\frac{203}{848} = 0{\cdot}242$ verhalten. Hieraus folgt, dass die gemessene Reaktion keine homogene Gasreaktion ist, sondern zum mindesten überwiegend an der Wand statthat. Der etwas zu kleine Wert der Konstanten bei den Oberflächenversuchen ist darauf zurückzuführen, dass wir mit der maximalen Oberfläche rechneten, während die Röhren aufeinander lagen, wodurch die Oberfläche verkleinert wird. Ausserdem diffundieren die Gase in den Röhren nicht so schnell, dass in ihnen und aussen dieselbe Phosgenkonzentration herrscht. Auch dies bedingt eine zu kleine Reaktionsgeschwindigkeit. Wir können also mit Sicherheit annehmen, dass wir es mit einer Wandreaktion erster Ordnung zu tun haben. Wenn dies richtig ist, dann ist anzunehmen, dass die Reaktion in einem Gefäss aus anderem Material auch mit anderer Geschwindigkeit verläuft. Es wurden noch Versuche in einem Gefäss aus Bergkrystall und einem Gefäss aus Natronglas gemacht.

Versuche im Quarzgefäss.

Das Reaktionsgefäss hatte ungefähr dieselben Dimensionen wie das aus Borosilicatglas. Seine Oberfläche betrug 204 cm². Es wurde an das Quarzmanometer direkt angeschmolzen, während es durch einen Quarzmetallschliff mit dem Ventil verbunden war. Das Gefäss musste

sehr lange ausgepumpt und einige Male mit Phosgen behandelt werden, bis die Versuche reproduzierbar wurden. Es seien zwei Versuche angegeben.

Versuch 22. Quarzgefäss.
$T = 215°$, P total $= 212{\cdot}2$ mm Bromnaphthalin,
$COBr_2 = 196{\cdot}4$ mm, $CO = 7{\cdot}9$ mm,
$Br_2 = 7{\cdot}9$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
212·2	—	—	—
233·6	3	7·1	38·5
254·1	3	6·8	42·4
273·8	3	6·6	44·7
291·8	3	6·0	47·7
307·9	3	5·4	49·3
327·0	$4^1/_4$	4·5	49·5
343·2	$4^1/_4$	3·9	52·0
359·5	$5^1/_2$	3·0	52·0
373·1	6	2·3	54·1
386·9	9	1·5	54·6
396·0	12	0·74	45·4
402·2	30	0·70	—
		Mittel:	48·1

Versuch 23. Quarzgefäss.
$T = 215°$, P total $= 56{\cdot}2$ mm Hg,
$COBr_2 = 51{\cdot}0$ mm, $CO = 2{\cdot}6$ mm,
$Br_2 = 2{\cdot}6$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
56·2	—	—	—
60·0	2	1·9	38·9
63·4	$2^1/_2$	1·36	29·7
67·3	$2^1/_2$	1·55	37·3
71·4	3	1·37	42·4
75·0	$2^1/_2$	1·44	38·9
78·9	$2^1/_2$	1·55	39·6
82·5	$3^1/_2$	1·03	51·6
85·7	$3^1/_2$	0·94	44·7
89·4	$3^1/_2$	1·06	53·9
92·3	4	0·72	44·4
95·2	5	0·58	43·3
98·5	6	0·50	53·6
101·2	8	0·33	46·5
103·4	13	0·17	35·3
105·2	20	0·090	32·3
		Mittel:	42·2

Der Durchschnittswert der Konstanten beträgt hier $45{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$. Die Reaktion verläuft also erheblich schneller im Quarz als im Borosilicatglas. Es muss allerdings erwähnt werden, dass das Quarzgefäss an den Stellen, wo Ansätze angeblasen waren, weisse Stellen zeigte, hervorgerufen durch abgeschiedene amorphe Kieselsäure. Hierdurch wird die Oberfläche vergrössert, wie die geometrische Oberfläche ja eigentlich überhaupt kein Mass für die wirksame Oberfläche ist. Immerhin möchten wir nicht unerwähnt lassen, dass sich dasselbe Gefäss bei Versuchen mit Chlorphosgen, die der eine von uns kurz vorher ausgeführt hatte, durchaus normal verhielt. Die Konstanten waren hier die gleichen wie die bei den Versuchen mit Glasgefässen.

Versuche mit Natronglas.

Das Gefäss hatte dieselben Dimensionen wie das Gefäss aus Borosilicatglas. Es zeigte sich auch hier, dass die Zerfallsgeschwindigkeit des Bromphosgens eine Reaktion der Gefässwand ist; denn es wurden

wieder andere Konstante erhalten, wie die folgenden Versuche veranschaulichen.

Versuch 26. Glasgefäss. $T = 215°$, P total $= 57{\cdot}4$ mm Hg, $COBr_2 = 56{\cdot}5$ mm, $CO = 0{\cdot}4$ mm, $Br_2 = 0{\cdot}4$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
57·4	—	—	—
61·1	16	0·22	4·24
63·8	10½	0·25	5·00
66·0	10½	0·21	4·28
68·4	11½	0·21	4·47
70·8	12½	0·19	4·33
73·1	12½	0·19	4·40
75·7	14½	0·18	4·54
78·0	13	0·18	4·79
80·3	13½	0·18	5·12
82·7	14½	0·17	5·12
84·9	15½	0·14	4·72
87·1	17	0·13	4·65
89·6	23	0·11	4·26
91·8	21	0·11	4·51
94·8	25	0·12	5·84
			Mittel: 4·70

Es folgt ein Versuch mit Bromzusatz, wie deutlich ersichtlich, ist das Brom ohne Einfluss. Dies war auch schon aus den Versuchen in dem Borosilicatgefäss zu schliessen.

Versuch 28. Glasgefäss. $T = 215°$, mit Zusatz von Br_2, P total $= 101{\cdot}8$ mm Hg, $COBr_2 = 48{\cdot}1$ mm, $CO = 3{\cdot}0$ mm, $Br_2 = 50{\cdot}7$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
101·8	—	—	—
104·4	14	0·19	3·82
109·1	18	0·26	5·92
111·8	11½	0·23	6·17
114·3	15½	0·17 } 0·20	5·14
117·5	13	0·23 }	
120·1	14	0·18	5·96
122·5	15	0·16	5·59
125·5	20	0·15	5·80
128·5	21½	0·14	6·08
131·0	24	0·11	5·16
133·5	25	0·10	5·69
135·4	28	0·07	4·42
137·5	32½	0·06	4·74
139·8	41	0·05	5·02
142·0	60	0·03	4·10
			Mittel: 5·25

Versuch 29. Glasgefäss. $T = 180°$, P total $= 73{\cdot}8$ mm Hg, $COBr_2 = 73{\cdot}8$ mm, $CO = 0{\cdot}0$, $Br_2 = 0{\cdot}0$.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
73·8	—	—	—
75·8	60	0·03	0·2

Dieser Versuch zeigt, wie beständig das Bromphosgen noch bei 180° ist.

Es wurden nunmehr noch einige Versuche mit vergrösserter Oberfläche gemacht. Auf dieselbe Weise, wie bei dem Versuch im Borosilicatglas beschrieben ist, wurden Röhrchen aus demselben Natronglas in das Reaktionsgefäss eingeführt, und zwar 17 Röhren von 100 mm Länge, 6 mm Aussen- und 4 mm Innendurchmesser, und 9 Röhren von 80 mm Länge und sonst den gleichen Aussenmassen. Die Oberfläche des leeren Gefässes betrug 203 cm², die Oberfläche der zugesetzten Röhren 820 cm², die Gesamtoberfläche demnach 1044 cm². Versuch 32 und 33 veranschaulichen die Oberflächenwirkung.

Versuch 32. Glasgefäss mit grosser Oberfläche. $T = 215°$, P total $= 70{\cdot}7$ mm Hg, $COBr_2 = 65{\cdot}0$ mm, $CO = 2{\cdot}8$ mm, $Br_2 = 2{\cdot}8$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
70·7	—	—	—
75·5	4	1·20	15·2
79·8	3½	1·20	21·7
84·3	4¼	1·04	19·2
88·8	4¾	0·91	19·3
93·5	5¾	0·80	18·4
98·0	6¼	0·72	18·1
103·0	9	0·57	16·6
108·7	11¼	0·49	16·5
114·0	14	0·37	15·8
118·9	17½	0·28	15·4
123·1	18½	0·23	15·6
126·7	21	0·17	16·2
130·6	37	0·11	15·6
		Mittel:	17·3

Versuch 33. Glasgefäss mit grosser Oberfläche. $T = 215°$, P total $= 219{\cdot}0$ mm Bromnaphthalin, $COBr_2 = 202{\cdot}0$ mm, $CO = 8{\cdot}5$ mm, $Br_2 = 8{\cdot}5$ mm.

P total	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
219·0	—	—	—
234·8	2¾	5·70	[29·7]
249·9	4	3·77	21·2
268·0	5	3·62	22·3
283·6	5½	2·83	19·7
298·8	6½	2·33	18·0
313·2	6½	2·21	19·3
327·8	8½	1·72	17·2
342·2	10¼	1·37	16·3
358·0	12¼	1·20	18·3
374·2	18¾	0·86	15·9
389·9	25	0·63	17·2
402·7	33	0·39	16·3
		Mittel:	18·3

Der Durchschnittswert der Konstanten ohne vergrösserte Oberfläche betrug $K = 4{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$, derjenige der Oberflächenversuche $k^1 = 17{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$. Es verhalten sich $k : k' = 4{\cdot}95 : 17{\cdot}8 = 1 : 3{\cdot}6$, wäh-

rend sich die entsprechenden Oberflächen $O : O^1 = 203; 1044 = 1 : 5{\cdot}1$ verhalten. Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach wieder etwas kleiner, als man nach der Oberfläche erwarten sollte, doch lässt sich das zwanglos mit den bei den entsprechenden Versuchen mit Borosilicatglas angegebenen Gründen erklären.

Fehlerquellen.

Als Fehlerquelle kommen zunächst die Temperaturschwankungen in Betracht. Da der Temperaturkoeffizient, wie angegeben, nur 1·78 pro 10° beträgt, andererseits aber die Temperatur auf $\pm {}^1/_4{}^\circ$ konstant gehalten wurde, kommen diese Fehler kaum in Betracht. Erheblich grösser waren die Fehler bei den Druckmessungen, besonders bei den Ablesungen des Quecksilbermanometers. Die Genauigkeit betrug hier nur $\pm {}^1/_{10}$ mm. Die Hauptfehlerquelle lag in der schwierigen Nulleinstellung des sehr empfindlichen Quarzmanometers, das durch Erschütterungen leicht in Schwingungen versetzt wurde. Fehler durch falsche Zeitbestimmungen spielten nur bei den schnell ablaufenden Reaktionen, z. B. bei den Oberflächenversuchen, eine Rolle. Die Zeit zwischen zwei Ablesungen liess sich auf 10″ genau bestimmen.

Diskussion.

Aus den angegebenen Versuchen geht einwandfrei hervor, dass der Zerfall des Bromphosgens an der Wand vor sich geht, und zwar nach einer Reaktion der ersten Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also lediglich bei gegebener Oberfläche bedingt durch die Konzentration des Bromphosgens im Gasraum. Reaktionen, die an der Wand verlaufen, gibt es zahlreiche[1]). Reaktionen erster Ordnung hat man immer zu erwarten, wenn keiner der Reaktionsteilnehmer in grösserem Masse an der Wand adsorbiert ist, denn dann ist die adsorbierte Menge proportional der Konzentration im Gasraum, und mithin die Reaktionsgeschwindigkeit, die ja durch den Zerfall der Moleküle an der Wand bedingt ist, ebenfalls direkt proportional dem Gasdruck. Die Adsorption von Kohlenoxyd ist von Reyerson und Swearingen[2]) an Kieselsäure gemessen worden. Sie ist hiernach sehr gering und bei unseren hohen Versuchstemperaturen praktisch nicht vorhanden.

---

[1]) C. N. Hinshelwood, The kinetics of chemical change in gaseous systeme, p. 146, Oxford Univ. Press 1926. [2]) Reyerson und Swearingen, J. physic. Chem. 3, 88. 1927.

Vom Sauerstoff kann man in Analogie dazu annehmen, dass er ebenfalls nicht adsorbiert wird. Brom wird, wie wir aus einer Privatmitteilung von Prof. REYERSON erfahren haben, bei 210° ebenfalls nicht mehr wesentlich an einer Glasoberfläche adsorbiert. Für das Bromphosgen kann man berechtigt dasselbe annehmen. Der Temperaturkoeffizient unserer Reaktion beträgt pro 10° an Borosilicatglas 1·78. Dieser Wert stimmt mit dem von TRAUTZ und BHANDARKAR[1]) für den Zerfall des Phosphins bestimmten gut überein. TRAUTZ fand 1·8. Das Phosphin zerfällt, wie später HINSHELWOOD und TOPLEY[2]) gezeigt haben, an der Wand und zwar ebenfalls nach der ersten Ordnung.

Wir haben uns jetzt noch kurz mit den bisher bekannten Arbeiten über den Zerfall des Bromphosgens auseinander zu setzen. BONHOEFFER[3]), der den durch Brom im Licht sensibilisierten Bromphosgenzerfall studieren wollte, findet, dass sich das Bromphosgen bereits im Dunkeln bei Zimmertemperatur zersetzt und zwar so schnell, dass man die Lichtreaktion nicht mehr messen konnte. Die Resultate BONHOEFFERS sind durch Verunreinigungen zu erklären, da sein Bromphosgendampf in Berührung mit gefetteten Hähnen stand. Wir haben ebenfalls feststellen können, dass unter diesen Bedingungen der Zerfall des Bromphosgens sehr viel schneller vor sich geht als sonst. Es bleibt noch die Dissertation von REERINK[4]) zu behandeln. REERINK misst den Zerfall des Bromphosgens zwischen den Temperaturen des siedenden Anilins und siedenden p. Kresolmethyläthers (Sp. 175·8°). Seine Resultate sind sehr merkwürdig. Die Konstanten seiner Versuche sind nach der Formel $\frac{dx}{dt} = k((a - x)\sqrt{x})$ berechnet, wobei a den Anfangsdruck von Bromphosgen, x die zerfallene Menge Bromphosgen bzw. die Bromkonzentration bedeutet. Warum REERINK seine Versuche gerade nach dieser Gleichung abrechnet, ist nicht einzusehen. Denn die Konstanten eines Versuchs stimmen unter sich überhaupt nicht und die Durchschnittswerte der Konstanten verschiedener Versuche ebenfalls nicht überein. Der einzige Grund scheint der Zerfall des Chlorphosgens zu sein, wo die Reaktion nach obiger Gleichung vor sich geht (BODENSTEIN und PLAUT[5])). Aus den Versuchen von REERINK sieht man sofort, dass

[1]) TRAUTZ und BHANDARKAR, Z. anorgan. Chem. **106**, 95. 1919. [2]) HINSHELWOOD und TOPLEY, J. Chem. Soc. London **125**, 393. 1924. [3]) BONHOEFFER, loc. cit. [4]) REERINK, loc. cit. [5]) BODENSTEIN und PLAUT, loc. cit.

der von ihm gemessene Zerfall keiner homogenen Gasreaktion zuzuschreiben ist, sondern durch irgendwelche Verunreinigungen bedingt ist. Wenn man seine Versuchsanordnung betrachtet, so wird dies erklärlich. Das verwendete Bromphosgen strömt durch zwei gefettete Hähne, ehe es ins Reaktionsgefäss gelangt, was selbst wieder durch zwei Fetthähne verschlossen ist. Ausserdem arbeitet er nicht wasserfrei, er pumpt z. B. mit der Wasserstrahlpumpe und hat auch fast ständig Luft in seiner Apparatur. Seine Resultate erklären sich zwanglos aus der von ihm gebrauchten Versuchsanordnung. Während bei ihm bei 180° C die Reaktion nach 70′ praktisch beendet ist, beträgt bei der reinen Zerfallsreaktion, die unser Versuch 29 zeigt, in der gleichen Zeit der Zerfall wenige Prozent (2·7% nach einer Stunde). Reerink betont ausdrücklich in seiner Arbeit (S. 40), dass Verunreinigungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluss haben. Dies ist nach unseren Resultaten nur so zu erklären, dass seine Gase von vornherein so verunreinigt waren, dass ein Zusatz keinen merklichen Einfluss mehr ausübt.

Zum Schluss möchten wir noch einige Bemerkungen über den Einfluss des Wasserdampfes auf die Reaktion machen. Wie die Versuche zeigen, bei denen ein neues Reaktionsgefäss benutzt wurde, bei denen also noch Wasserdampf im Gefäss ist, übt dieser auf die Reaktion einen erheblichen Einfluss aus. Und zwar hat man zwei Wirkungen des Wassers zu unterscheiden. Erstens ist der im Gasraum befindliche Wasserdampf und dann das an der Oberfläche adsorbierte Wasser, das von Einfluss ist. Der Wasserdampf beschleunigt den Zerfall, indem er chemisch mit dem Bromphosgen reagiert. Doch scheint die Reaktion sehr langsam vor sich zu gehen. Die Wirkung des adsorbierten Wassers dagegen ist für die verschiedenen Oberflächen spezifisch, während der Einfluss bei Borosilicatglas und Quarz gering ist, ist er bei Natriumglas sehr gross.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass sich das Dunkelgleichgewicht $CO + Br_2 \rightleftarrows COBr_2$ bei Zimmertemperatur nur mit sehr kleiner Geschwindigkeit einstellt und unterhalb 10% Phosgenbildung liegt. Das Lichtgleichgewicht stellt sich bei Verwendung der oben angegebenen Lichtquelle innerhalb weniger Stunden ein. Es liegt bei einer Bromkonzentration von etwa 200 mm und einer Kohlenoxydkonzentration von etwa 560 mm Hg bei ungefähr 10% Bromphosgen.

2. Der thermische Zerfall des Bromphosgens ist eine Wandreaktion der ersten Ordnung. Er ist unabhängig von zugesetzten Gasen.

3. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist in Natriumglas kleiner als in Borosilicatglas und in Quarz erheblich grösser als in beiden. Bis 150° ist das Bromphosgen in allen Gefässen praktisch beständig.

4. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt in Borosilicatglas bei 210 bis 230° 1·8 pro 10° Temperaturerhöhung.

Herrn Prof. Dr. MAX BODENSTEIN, dem Direktor des Instituts, sind wir für die Überlassung der Mittel zur Ausführung der Versuche zu grossem Danke verpflichtet.

Berlin, Physikalisch chemisches Institut der Universität.
März 1928.

Elektrometrische Titration mit gebremsten Hilfselektroden.

Von

Erich Müller.

(Eingegangen am 21. 5. 28.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

Bei der üblichen Methode der potentiometrischen Massanalyse bestimmt man bekanntlich die Potentialdifferenz einer Indicatorelektrode, die in die Untersuchungslösung taucht, gegen eine mit dieser durch einen elektrolytischen Heber verbundene Normalelektrode während des Zufliessenlassens der Titrierlösung fortlaufend, und erhält, wenn man die Kubikzentimeter der letzteren mit den gemessenen Potentialdifferenzen graphisch in Beziehung setzt, eine Kurve mit ausgeprägtem Maximum des Richtungskoeffizienten, welches das Ende der Titration anzeigt.

In neuerer Zeit ist von verschiedenen Seiten der Versuch gemacht worden, die Verwendung einer besonderen Normalelektrode zu umgehen, die auf dem von mir[1]) zuerst angegebenen Prinzip der Verwendung einer zweiten gebremsten Indicatorelektrode beruhen. Taucht man nämlich in die Unterstützungslösung zwei ganz gleiche Indicatorelektroden und umgibt die eine mit einem Diffusionshindernis, so wird letztere in ihrem Potential bei der Titration hinter der anderen freien Elektrode nachhinken. Der Potentialverlauf der beiden Elektroden wird etwa durch Fig. 1 wiedergegeben, bei der sich die Kurve 2 auf die gebremste Elektrode bezieht.

Die zwischen beiden Elektroden jeweils gemessene Spannungsdifferenz, die sich hier im Bilde als die Differenz der Schnittpunkte einer auf der Abszisse errichteten Senkrechten mit den beiden Kurven darstellt, ist im Verlauf der Titration zunächst klein, wächst zu einem Maximum an, um dann wieder abzunehmen. Stellt man sich diese Spannungsdifferenzen als Funktion der Kubikzentimeter Titerflüssig-

[1]) E. Müller, Z. Elektrochem. **31**, 323. 1925.

keit graphisch dar, so erhält man eine Kurve wie in Fig. 2 mit einem scharfen Gipfel, der das Ende der Titration anzeigt. Die Bremsung der Elektrode bewirkte ich durch Umwickeln mit Asbestschnur. Für

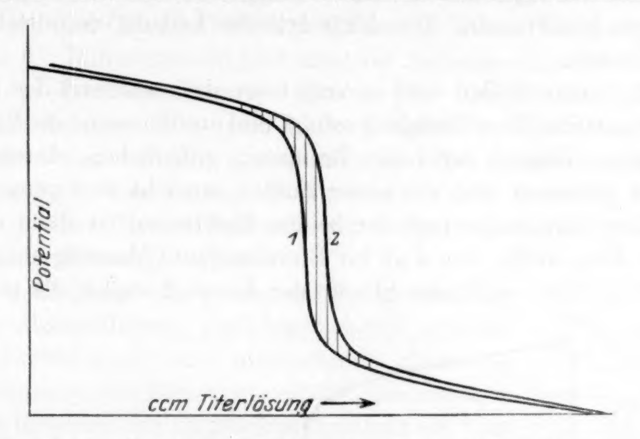


Fig. 1. Sekulare Änderung der Jahresschwankung $2a$, der Temperatur ausgeglichen nach der Formel $(a + 2b + c):4$.

analytische Zwecke ist diese Anordnung aus verschiedenen Gründen nicht bequem, zumal die hier stattfindende kontinuierliche Diffusion während der Messung der Spannung eine dauernde Änderung dieser hervorruft.

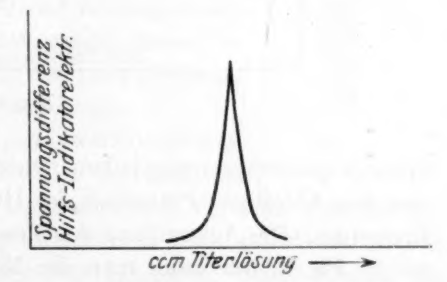


Fig. 2. Sekulare Änderung der Jahresschwankung $2a$, der Temperatur ausgeglichen nach der Formel $(a + 2b + c):4$.

Bei den neuerlich von MAC INNES[1]) und W. A. ROTH[2]) beschriebenen Elektroden handelt es sich um solche mit diskontinuierlicher Bremsung. Ersterer versieht seine Hilfselektrode mit einer kleinen Glocke, die sich auf ihr herauf- und herunterschieben lässt, wodurch ein kleines Volumen sie umspülender Lösung diffusionssicher aber noch leitend von der Hauptmenge der Untersuchungslösung abgeschlossen oder mit ihr vereinigt werden kann. ROTH erreicht dasselbe mit einem unter der Hilfselektrode an-

[1]) MACINNES und JONES, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2831. 1926; MACINNES, Z. physikal. Chem. **130**, 217. 1928. [2]) W. A. ROTH, Z. Elektrochem. **33**, 127. 1927.

gebrachten SCHOTTschen Glasfrittentiegel, den er gleichzeitig als Rührer einrichtet und den er zum Abschluss eines Volumteils mit dem Rande über das Flüssigkeitsniveau herausragen lässt, zwecks Durchmischung dagegen untertaucht. Die elektrolytische Leitung vermittelt der poröse Boden.

In beiden Fällen wird so verfahren, dass während der Bremsung der Zusatz der Titerflüssigkeit erfolgt und anschliessend die Spannungsmessung. Danach wird die Bremsung aufgehoben, durchgemischt, wieder gebremst und ein neuer Zusatz gemacht und gemessen usw.

Der Potentialverlauf der beiden Elektroden ist dann der durch Fig. 3 dargestellte, von *a* ab für Bremsung und Messung nach gleichen Zusätzen. Die vertikalen Stücke der Kurve 2 stellen die gemessenen

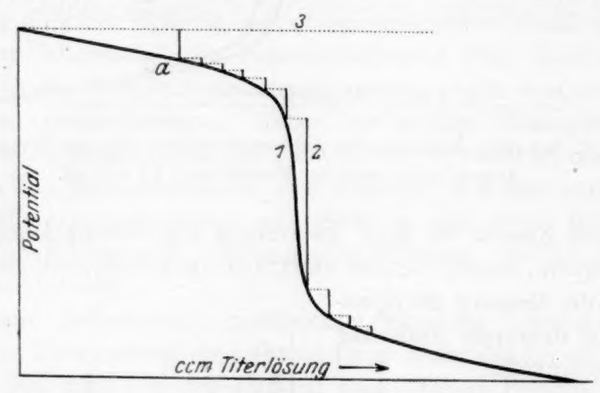


Fig. 3.

Spannungsbeträge nach jedem neuen Zusatz der Titerflüssigkeit vor und den Abfall des Potentials der Hilfselektrode nach Aufhebung der Bremsung. Die Auswertung der Messungen erfolgt in derselben Weise wie in Fig. 2, nur kann man die Messungen direkt nur verwerten, wenn sie nach gleichen Zusätzen gemacht wurden.

Man kann für ein derartiges Vorgehen eine viel einfachere und leichter zu handhabende Elektrode erhalten, wenn man den einen Schenkel eines T-Rohres aus Glas zu einer Capillare auszieht und in den gegenüberliegenden Schenkel die Hilfselektrode gasdicht einführt. Sie taucht man mit der Capillarseite bis zur Umspülung der Elektrode ein und kann nun vermittels eines am Seitenstück angesetzten Gummischlauchs durch Blasen oder Saugen mit dem Munde oder mit einem Gummiball nach Bedarf leeren oder füllen.

Indessen, wenn man das um eine gut gebremste Hilfselektrode abgeschlossene Volumen im Verhältnis zum Gesamtvolumen so klein macht, dass es zu vernachlässigen ist, dann hat man das abwechselnde Abschliessen und Öffnen überhaupt nicht mehr nötig. Bei dauerndem Abschluss der Hilfselektrode hält diese ihr Anfangspotential konstant bis über das Ende der Titration hinaus. Der Verlauf der Potentialtitrationkurven von Hilfs- und Indicatorelektrode wird dann durch die Kurven 3 und 1 in Fig. 3 dargestellt und ihre Spannungsdifferenz in Abhängigkeit vom Fortschritt durch die Kurve 1, welche wie bei Benutzung einer Normalelektrode ein ausgeprägtes Maximum des Richtungskoeffizienten besitzt.

Die Bedingung, ein zu vernachlässigendes Volumen so abzuschliessen, dass hinreichende elektrolytische Leitfähigkeit und hinreichende Bremsung der Diffusion gewährleistet ist, erfüllt eine einfache Capillare, in welche der Hilfselektrodendraht bis 1 cm vom unteren Ende hineinragt.

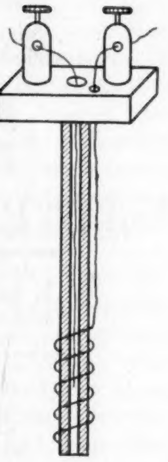


Fig. 4.

Man kann diese Hilfselektrode mit der Indicatorelektrode zu einer sehr handlichen Doppelelektrode vereinigen, wie Fig. 4 zeigt.

Die von mir benutzte Capillare fasst etwa 0·03 cm³. Verwendet man zur Titration 100 cm³ Lösung, so beträgt der Fehler, der durch Nichttitration dieses Volumens entsteht, also nur 0·03 %, den man übrigens, wenn man will, in Rechnung setzen kann.

Im folgenden werden als Beispiele zwei Titrationen wiedergegeben, um die Brauchbarkeit der Methode darzutun[1]). Es wurden bei ein und demselben Versuche stets hintereinander die Spannung der Indicatorelektrode gegen die Hilfselektrode und gegen die Kalomelnormalelektrode gemessen. Nach Schluss der Titration wurden dann diese Spannungen noch über eine längere Zeit beobachtet. Sie blieben fast konstant, ein Zeichen, dass die Diffusion während der viel kürzeren Zeit der Analyse vollständig zu vernachlässigen ist. Es muss dabei noch betont werden, dass während der ganzen Zeit mit einem motorisch bewegten Glasrührer intensiv gerührt wurde.

---

[1]) Die Versuche wurden von Herrn Dipl.-Ing. STEYER ausgeführt.

1. Titration von etwa $^1/_{10}$ norm. $FeSO_4$-Lösung mit etwa $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$-Lösung. Elektroden: Platindrähte. Temperatur 18° C.

$KMnO_4$ in Kubikzentimeter a	Gegen Normalelektrode in Millivolt b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Gegen Capillarelektrode in Millivolt c	$\frac{\Delta c}{\Delta a}$
0·0	310		0	
8·0	434		114	
8·5	443		121	
9·0	456		135	
9·5	475		150	
9·8	501		177	
9·9	538	370	210	330
10·0	950	**4120**	630	**4200**
10·03	1015	2600	675	1800
Minuten nach Schluss				
10	1065		740	
20	1079		746	
35	1084		748	
45	1086		749	
60	1086		749	

2. Titration von etwa $^1/_{10}$ norm. $NaCl$-Lösung mit etwa $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung. Elektroden: Silberdrähte. Temperatur 18° C.

$AgNO_3$ in Kubikzentimeter a	Gegen Normalelektrode in Millivolt b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Gegen Capillarelektrode in Millivolt c	$\frac{\Delta c}{\Delta a}$
0·1	114		0	
5·0	130		15	
8·0	145		30	
10·0	168		53	
11·0	202		85	
11·1	210	80	96	110
11·2	224	140	110	140
11·30	250	260	136	260
11·35	277	**540**	164	**560**
11·40	303	520	190	520
11·45	318	300	205	300
11·50	328	200	214	180
12·0	364	72	251	74
15·0	407	23	295	24
Minuten nach Schluss				
5	407		295	
10	407		295	
20	407		296	

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurden der *NaCl*-Lösung einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt.

Dresden, Inst. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.
Mai 1928.

Bücherschau.

Einführung in das chemische Praktikum, von Prof. Dr. phil. Dr. ing. e. h. Otto Ruff, Direktor des anorganisch-chemischen Instituts der technischen Hochschule zu Breslau. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1927. Preis M. 4,80.

„Im Anfang aller Forschung steht die Frage; eine solche aufzuwerfen, muss dem Chemiker zur Gewohnheit werden, sie zu beantworten, sein heisses Bemühen." Nur unter dieser Devise verbürgt die praktische Arbeit im Laboratorium tiefgründige Erfahrung und gewinnt der Chemiker die geistige Schulung, deren er mehr denn je bedarf und die er sich doch in so bevorzugter Weise aneignen kann, da er ja in der Lage ist, seine Kenntnisse und Vorstellungen eben durch das anschauliche Bild der Stoffe und Reaktionen besonders fest im Geiste zu verankern. Nur zu oft aber begibt er sich dieses unschätzbaren Vorteils und erniedrigt sein Arbeiten zum „Kochen"! Diesem verhängnisvollen Fehler vorzubeugen und selbst erarbeitetes Wissen zu schaffen, ist das Ziel der ausgezeichneten Anleitung von Ruff. Anregung zu Versuchen, kein fertiges Wissen wird hier geboten in einer Form und Gestaltung, wie sie nur ein Meister des Unterrichts geben kann. Die Methodik der Schulung lässt sich unter anderem daran erkennen, dass der Stoffanordnung von vornherein das natürliche System zugrunde gelegt ist und somit der Student sofort, gewissermassen ohne weiteres, die naturgegebene Systematik der Elemente in sich aufnimmt. Durch zahlreiche Fragen wird das Denken und somit die so notwendige theoretische Heimarbeit angeregt und gefördert. Dem Kenner fallen unter anderen auch die vielen Hinweise praktischer Art auf, die entsprechend dem Geiste des Buches immer wieder zum sinngemässen Arbeiten, so unter anderem auch zur sparsamen Materialverwendung anleiten. Das Buch, das überdies durchschossen geliefert wird, kann allen, die sich mit den Grundlagen der Chemie wirklich völlig vertraut machen wollen, aufs wärmste empfohlen werden. *Fr. Hein.*

Physikalisch-Chemische Tabellen. Herausgegeben von W. A. Roth und K. Scheel. Fünfte Auflage. Erster Ergänzungsband. 919 Seiten. Julius Springer, Berlin 1927.

Vor vier Jahren erschienen die beiden Bände des Hauptwerkes. Der jetzt ausgegebene Ergänzungsband soll verhindern, dass dieses veraltet, bevor eine Neuausgabe ausgearbeitet werden kann. Er bringt demnach der Entwicklung entsprechend viel neues Material in den bereits vorhandenen Rubriken, wobei natürlich auch Verbesserungen vorgenommen sind, ausserdem aber auch eine beträchtliche Zahl neuer Tabellen, so dass sein Umfang etwa die Hälfte des Hauptwerkes erreicht. Neu eingeführt sind: Überführungszahlen und Leitfähigkeit von festen Elektrolyten, Schmelzen und nichtwässerigen Lösungen (Walden, Tubandt), Refraktion von Organometallverbindungen (Eisenlohr), glühelektrische Konstante (Goetz), Supraleitfähigkeit (Grüneisen und Meissner), galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte (Goetz), Leitfähigkeitsänderung von Metallen durch Druck und Zug (Grüneisen und Meissner), Thomson- und Peltiereffekt (Goetz), Abhängigkeit

der Wärmeleitfähigkeit vom Druck (JAKOB), EINSTEINsche und DEBYEsche Funktionen (SIMON).

Ein Teil der schon vorhandenen Tabellen ist grösstenteils neu bearbeitet. Dazu gehören Bildungswärmen (ROTH), Leitfähigkeiten und Überführungszahlen wässeriger Lösungen (WALDEN). Die elektrochemischen Tabellen haben gegen die frühere Bearbeitung ganz wesentlich gewonnen, und bei ihnen wie überhaupt bei dem ganzen Bande darf man behaupten, dass alles vorzüglich gelungen ist. Das Zahlenmaterial selbst oder wenigstens die Literatur scheint lückenlos zusammengestellt zu sein und ist auch vielfach mit wertvollen kritischen Hinweisen versehen. Wesentliche Fehler sind dem Berichterstatter nicht aufgefallen, doch sei hier eine Korrektur erwähnt, die einer anderen Besprechung zufolge nachträglich vom Bearbeiter einer Tabelle selbst mitgeteilt worden ist, da sie ein wichtiges Datum betrifft. (Das elektrische Elementarquantum ist in Tabelle 141 versehentlich mit $1\cdot592 \cdot 10^{-20}$ statt $1\cdot592 \cdot 10^{-19}$ Coul. angegeben.) Die bisherige zweckmässige Anlage ist in Einzelheiten vervollkommnet worden. Wie früher werden auch jetzt durchweg Originalangaben mit Quelle für jede einzelne Zahl verzeichnet, nicht aber, wie das leider anderweit geschehen ist, aus den Einzelwerten verschiedener Beobachter ausgewählte abgerundete oder interpolierte Zahlen, aus denen nicht immer zu ersehen ist, wer sie gemessen hat.

Es muss auch noch betont werden, dass ein sehr gut bearbeitetes Gesamtregister neu angefertigt und das frühere Spezialregister wesentlich vergrössert worden ist. Das erleichtert die Benutzung wesentlich, denn es dauerte bisher erfahrungsgemäss bei jeder neuen Auflage, selbst bei häufiger Benutzung, einige Monate, ehe man ohne Register sofort die richtige Stelle fand.

So kann man denn diesen neuen Band mit Freude und diesmal vorbehaltloser Anerkennung begrüssen und die in Aussicht gestellten Fortsetzungen mit grossen Hoffnungen erwarten. *C. D.*

Lehrbuch der Physikalischen Chemie, von Dr. KARL JELLINEK, Prof. a. d. Techn. Hochschule Danzig. Band 1: Grundprinzipien der Physikalischen Chemie. Die Lehre vom fluiden Aggregatzustand reiner Stoffe. Zweite vollständig umgearbeitete Auflage. 966 Seiten mit 337 Figuren im Text. Ferd. Enke, Stuttgart 1928. Geh. M. 82.—.

Von der ersten Auflage dieses grossen Werkes waren zwei Bände erschienen, die jetzt vergriffen sind. Der Verfasser hat sich nun entschlossen, den ganzen Plan umzuändern und die Neuauflage auf fünf Bände zu erweitern. Von diesen liegt der erste vor, dessen Inhalt aus dem Untertitel zu ersehen ist.

Schon bei flüchtiger Durchsicht erkennt man den ungeheuren Fleiss und die grosse Gründlichkeit, die auf dieses Buch verwendet worden sind. Wenn man bedenkt, welche Mühe und Gedankenarbeit bisweilen das Studium einer einzigen Abhandlung erfordert, und dann die 30 Seiten umfassende, ausser auf Physik und Chemie sich auch auf historische, encyklopädische, erkenntnistheoretische, mathematische und andere Schriften erstreckende Bibliographie vor Augen hat, so kann man nur die Energie bewundern, mit der der Verfasser seinen Plan durchgeführt hat.

Es ist nicht möglich, den Inhalt im einzelnen zu besprechen; wir müssen uns auf Angabe der Hauptteile beschränken. Nach einer weitgreifenden allgemeinen

Einleitung werden die Begriffe des Stoffes — einschliesslich Atom und Molekel — und dann der Energie behandelt. Dieser zweite Teil betrifft also die Thermodynamik einschliesslich des NERNSTschen Theorems in theoretischer wie experimenteller Hinsicht. Hiernach folgen die allgemeine Lehre von den Aggregatzuständen im Zusammenhang mit der Gaskinetik und den mit dieser verknüpften Eigenschaften, die Lehre von den reinen Gasen und dann die thermisch-mechanischen Eigenschaften der reinen Flüssigkeiten einschliesslich der Koexistenz von Gas und Flüssigkeit und der Zustandsgleichungen.

Die Durchführung, besonders der rein theoretischen Teile, ist in allen Einzelheiten sehr sauber. Bei den mathematischen Ableitungen, namentlich in der Gaskinetik, hat sich der Verfasser mit Erfolg um möglichst grosse Klarheit und Durchsichtigkeit bemüht.

Der Text wird durch reichhaltige Zahlentabellen und viele Figuren unterstützt, die auch Apparate von hauptsächlich historischer Bedeutung darstellen.

Dem sehr gut ausgestatteten Werke ist rascher Fortgang und baldige Vollendung zu wünschen. Aber eine Frage darf wohl noch aufgeworfen werden: ist ein Buch dieses Umfanges eigentlich noch ein Lehrbuch? *C. D.*

Lehrbuch der Thermostatik, das heisst des thermischen Gleichgewichts materieller Systeme. Nach Vorlesungen von Dr. J. D. VAN DER WAALS bearbeitet von Dr. PH. KOHNSTAMM, Prof. a. d. Universität Amsterdam. 1. Teil: Allgemeine Thermostatik. 390 Seiten mit 38 Figuren im Text. Preis geh. M. 22.—. 2. Teil: Binäre Gemische. 402 Seiten mit 220 Figuren im Text. Preis geh. M. 22.—. Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1927.

An der ersten Auflage dieses Buches, die vor 20 Jahren erschien, hat VAN DER WAALS selbst mit gearbeitet. Sie trug damals den Namen eines Lehrbuches der Thermodynamik. Prof. KOHNSTAMM hat jetzt die bisher nicht üblich gewesene Bezeichnung Thermostatik gewählt und gibt die Gründe dafür sowohl im Vorwort, wie auch an einigen Stellen des Textes, wo die Fundamentalsätze behandelt werden. Sie liegen darin, dass grundsätzlich nur Gleichgewichtszustände behandelt werden, hingegen alles wegbleibt, was sich auf Vorgänge bezieht, wie etwa die Konsequenzen des Ungleichheitszeichens im CARNOTschen Satze bei irreversiblen Änderungen und der Übergang von einem Gleichgewichtszustand in einen zweiten. Vom Standpunkt der Logik ist dagegen wohl nichts einzuwenden; vielleicht wird der Name sich einbürgern.

Wesentliche Änderungen gegen die frühere Anlage weist besonders der erste Teil auf. Man kann sagen, dass er völlig umgearbeitet worden ist. Dies war nötig, weil das in der ersten Auflage noch nicht behandelte NERNSTsche Theorem zu berücksichtigen war, und auch weil der Verfasser es für erforderlich hielt, gründlicher als damals und mehr, als das in anderen Lehrbüchern zu geschehen pflegt, auf die axiomatischen Grundlagen der Thermomechanik einzugehen. Diese müssen in einem Lehrbuche auch gewiss erörtert werden, zumal sie infolge der Studien von CARATHEODORY nicht nur in neuerer Zeit eingehend diskutiert worden sind, sondern auch diese Diskussion zu der Frage geführt hat, ob man den Begriff der Energie vor oder nach dem ersten Hauptsatz, und den der Temperatur vor oder nach dem zweiten entwickeln soll. Der Verfasser hat diese Axiomatik mit grosser Sorgfalt und Gründ-

lichkeit behandelt, und zwar an verschiedenen Stellen, und die Klarheit, mit der er diese subtilen Fragen darstellt, erinnert an die, welche Plancks prinzipiellen Erörterungen des ersten und zweiten Hauptsatzes in seinem Lehrbuch eigen ist. Auch darum gehören diese Dinge in ein Lehrbuch, weil, wie mancher wohl mit Überraschung aus Herrn Kohnstamms Buch entnehmen wird, sogar in dem der formalen Mathematik recht nahe verwandten Gebiete der theoretischen Thermodynamik — oder sagen wir: Thermostatik — noch Meinungsverschiedenheiten bestehen und diese natürlich nur prinzipielle Fragen betreffen können.

Nur muss ein solches Buch, in dem jedes Wort und jeder Satz sorgfältig gewählt ist, auch Wort für Wort und Satz für Satz nicht nur gelesen, sondern auch studiert werden. Das ist keine leichte Aufgabe, und ein Anfänger von Durchschnittsbegabung wird viel Mühe aufwenden müssen, um zurechtzukommen. Mit anderen Worten: Dieses vortreffliche Werk eignet sich nicht zur ersten Einführung, sondern für ältere Studenten und — was noch besonders betont sei — für solche, die selbst lehren. Wer zu einem ganz klaren Verständnis kommen will, wird wohl gut tun, das Buch von Kohnstamm erst zur Hand zu nehmen, wenn er von Clausius' „Mechanischer Wärmetheorie“ die erste Hälfte des ersten Bandes oder auch das heute fast vergessene Buch von Carl Neumann gründlich durchgearbeitet hat. Wer aber auf dieser Stufe steht, dem wird das Buch von Kohnstamm ein ausgezeichneter Führer sein.

Der Inhalt des ersten Bandes weicht von dem der früheren Auflage — abgesehen von den erwähnten prinzipiellen Erörterungen — auch anderweit ab. Nach dem zweiten Hauptsatz folgen die Kapitel über das Gleichgewichtsprinzip, das Phasengesetz, thermodynamische Funktionen von Mehrstoffsystemen, Gesetze verdünnter Lösungen, Stoffumwandlungen, Theorem von Nernst, Elektrochemie und Capillarität. In diesem letzten Teile fällt auf, dass der Verfasser den Satz von Eötvös über den Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenspannung ohne Kritik als wichtig und gut bestätigt bezeichnet. Das Experiment bestätigt ihn aber nur in engen Grenzen, und es sollte doch bemerkt sein, dass die sehr verbreitete Berechnung von Molargewichten flüssiger Stoffe aus ihm auf einem Zirkelschlusse beruht, da seine Begründung bereits Kenntnis des Molargewichts voraussetzt.

Der zweite Band behandelt die Lehre von den binären Gemischen im Sinne von van der Waals und dessen Nachfolgern der „holländischen Schule“ und bietet zu Bemerkungen keinen Anlass. *C. D.*

Die Welt der Atome, zehn gemeinverständliche Vorträge von Arthur Haas, Dr. phil. a.o. Prof. für Physik an der Universität Wien. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1926. Preis geh. M. 4.80, geb. M. 6.—.

Aus einer Vorlesung für Hörer aller Fakultäten entstanden, vermittelt dies Büchlein dank der hervorragenden Gabe des Verfassers, in des Wortes wahrster Bedeutung gemeinverständlich und doch nicht flach darzustellen, auch dem gebildeten Laien einen Überblick und ebenso Verständnis für die wunderbaren Errungenschaften der modernen Atomphysik. Nach der Einführung in die fundamentalen Vorstellungen über die Materie und Elektrizität werden die Bausteine der Atome behandelt, wobei unter anderen auch die schönen Aufnahmen von Blackett verwertet werden. Dann erörtert Verfasser das Wesen des Lichts, führt hierauf über die Spektren zum Bohrschen H-Atom und zur Bohr-Stonerschen Theorie der an-

deren Elemente, bespricht ferner die heutigen Grundvorstellungen über die Molekeln und gelangt schliesslich über die Radioaktivität zur Grundstoffumwandlung und die damit verknüpften Probleme. Im Interesse einer möglichst klaren eindringlichen Entwicklung verzichtet Verfasser auf die historische Darstellung und lässt auch allen wissenschaftlichen Ballast, der für das Verständnis der vorgetragenen Materie nicht unumgänglich nötig ist, beiseite. Das Buch wird sich sicherlich einen grossen Freundeskreis erwerben. *Fr. Hein.*

Struktur der Materie in Einzeldarstellungen. V. Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaus, von Dr. G. v. HEVESY, o. Prof. der physikalischen Chemie an der Universität Freiburg i. Br. J. Springer, Berlin 1927. Preis geh. M. 9.—, geb. M. 10.20.

J. v. HEVESY, der rühmlichst bekannte Mitarbeiter von N. BOHR und Mitentdecker des Hafniums, hat sich in sehr dankenswerter Weise der Mühe unterzogen, eine zusammenfassende Darstellung der derzeitigen Kenntnisse und Anschauungen von den seltenen Erden zu geben. Eine lohnende Aufgabe angesichts der enormen Fortschritte, die die Entwicklung der Atomtheorie und insbesondere die BOHRschen Vorstellungen über das natürliche System der Elemente auf diesem Gebiete der Chemie gebracht haben. G. v. HEVESY schildert in sehr anschaulicher Weise, wie nach vielen vergeblichen früheren Anläufen, die seltenen Erdmetalle in das natürliche System einzureihen und in ihren besonderen Charakter einzudringen (nur J. THOMSON hatte eine auch den heutigen Erkenntnissen angemessene Systematik der Elemente entworfen), erst die BOHRsche Theorie die Handhabe bot, um die obwaltenden Verhältnisse klar überschauen zu können. Die bestimmte Zahl der seltenen Erden, ihre grosse chemische Ähnlichkeit. die gesetzmässige Abstufung ihres chemischen und physikalischen Verhaltens (vgl. Lanthanidenkontraktion und Basizitätsabnahme), die Sonderstellung des Ceriums, die Unterteilung der 14 Ceride, all das wird im durchdringenden Licht der so erfolgreichen Theorie uns vor Augen geführt und zugleich dargelegt, wo noch wesentliche Punkte durch weitere Forschung zu klären sind. Im Anschluss an den vorwiegend atomtheoretischen 1. Teil wird dann das chemische Verhalten und das Vorkommen der seltenen Erden eingehender behandelt, wobei natürlich der analytische Nachweis und vor allem die entsprechenden neueren Methoden (Röntgenanalyse), insbesondere auch die Trennung der genannten Metalle besonders gewürdigt werden. Ein weiteres Kapitel ist der Ionengrösse (absolute und scheinbare) der seltenen Erden und deren Bedeutung für die hier so vielfachen Isomorphie- und Polymorphieerscheinungen gewidmet, woran sich interessante Darlegungen über Vorkommen, Häufigkeit (geradzahlige Elemente wieder stark überwiegend) und geochemische Verteilung — nach V. M. GOLDSCHMIDT ja sehr durch Isomorphieverhältnisse bedingt — anschliessen. Den Schluss bildet ein kurzer historischer Überblick, aus dem wiederum die forschungstheoretisch bemerkenswerte Tatsache erhellt, wie durch von aussen hereingebrachte neue theoretische Gesichtspunkte die Entwicklung der Chemie der seltenen Erden gefördert worden ist. Das Buch, in dem die einschlägige Literatur der letzten Jahre möglichst weitgehend berücksichtigt ist, ist für jeden, der sich mit den seltenen Erden beschäftigt, unentbehrlich. Es wird aber allgemein bei allen, die sich für Chemie und Atomtheorie interessieren, grossen Anklang finden. *Fr. Hein.*

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2, Heft 7, Lieferung 258. (Urban & Schwarzenberg, Berlin.) Brosch. M. 10.—.

Abegg-Auerbach-Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie, IV. Band, 3. Abt., 1. Teil. (S. Hirzel, Leipzig.) Brosch. M. 45.—, geb. M. 48.—.

Contemporary Developments in Chemistry. Oxford University Press, London.

Doelter, C. und Leitmeier, H., Handbuch der Mineralchemie, Band IV/12, Bogen 51—60. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 8.—.

Fichter, Fr., Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse. 4. erg. Auflage. (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Brosch. M. 5.20, geb. M. 6.70.

Frenkel, J., Lehrbuch der Elektrodynamik, Band II, (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 45.—, geb. M. 46.20.

Gerbereichemisches Taschenbuch. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geb. M. 6.—.

Gildemeister, E. und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, I. Band, 3. Aufl. (Verlag der Schimmel & Co., A.-G., Miltitz bei Leipzig.)

Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Band II. (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Brosch. M. 21.—.

Kolthoff, J. M., Die Massanalyse, II. Teil, Die Praxis der Massanalyse. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 20.40, geb. M. 21.60.

Kuhn, W., Physikalisch-chemische Übungen. (Verlag A.-G. Gebr. Leemann & Co., Zürich.)

Lind, Samuel C., The Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons. (The Chemical Catalog Co., Inc. New York.) $ 5.—.

Lyon, Darwin O., Das periodische System in neuer Anordnung. (Franz Deuticke, Wien.) Brosch. M. 8.—, geb. M. 10.—.

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Band IX, Lieferung 1—22. (Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf.) M. 33.—.

Neuburger, M. C., Röntgenographie des Eisens und seiner Legierungen. (Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz. Band XXX.) (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Brosch. M. 11.25.

Weiser, Harry Boyer, Colloid Symposium Monograph. (The Chemical Catalog Co., Inc., New York.) Geb. $ 6/50.

White, Walter P., The modern Calorimeter. (The Chemical Catalog Co., Inc., New York (U. S. A.). $ 4.—.